ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

44. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 226 Textfiguren und 3 Tafeln

(Abgeschlossen Juli — September 1927)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.
Abgeschlossen am 27. Juli 1927.

Seite

P. Jordan, Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II. (Eingegangen am 3. Juni 1927) 1

T. R. Hogness und **J. Franck,** Über den Nachweis der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischen Dissoziationsprozessen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Mai 1927) 26

W. Kuhn, Polarisierbarkeit der Atomkerne und Ursprung der γ-Strahlen. (Eingegangen am 25. Mai 1927) 32

F. Sauerwald und **G. Elsner,** Über den inner- und zwischenkristallinen Bruchvorgang in Systemen aus großen Kristallen von Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sowie über dabei erfolgende Kristallisationen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927) 36

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927) 58

Bodo Voigt, Über die Messung von Dielektrizitätskonstanten absorbierender Flüssigkeiten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927) . . 70

Georg W. Kellner, Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie. (Eingegangen am 1. Juni 1927) 91

Georg W. Kellner, Der Grundterm des einfach ionisierten Lithiums nach der Schrödingerschen Theorie. (Eingegangen am 17. Juni 1927) 110

Harry Schmidt, Über den Begriff der erzwungenen Schwingung. (Eingegangen am 31. Mai 1927) 113

G. v. Gleich, Bemerkungen zu den Gravitationsgleichungen der Allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 31. Mai 1927) 118

Carl Leiss, Über Quarz-Doppel-Monochromatoren und einen neuen vereinfachten Fluorit-Vakuum-Spektrographen für das Schumann-Gebiet. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1927) 133

M. Tschetverikova, Entmagnetisierung von Eisenverbindungen durch elektrische Schwingungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1927) 139

M. Broszko, Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten. (Eingegangen am 30. Mai 1927) 146

J. Eggert und **W. Noddack,** Berichtigung zu der Arbeit: Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. (Eingegangen am 19. Juni 1927) 155

B. Trumpy, Berichtigung zu meiner Arbeit „Über Intensität und Breite von Spektrallinien". (Eingegangen am 27. Mai 1927) 156

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 1. August 1927.

Seite

T. L. de Bruin, Über das Funkenspektrum des Neons (Ne II). I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1927) 157

Walter Heitler, Freie Weglänge und Quantelung der Molekültranslation. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1927) 161

K. Lothar Wolf, Über eine Glühkathoden-Vakuumentladung in Gasen und Metalldämpfen, besonders in Eisendampf, und ihre spektroskopische Verwendbarkeit. (Mitteilungen aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1927) 170

Y. Sugiura, Über die numerische Bestimmung der Mittelwerte zwischen Ortho- und Paratermen von He und Li^+ bei Berücksichtigung des Polarisationsgliedes in der quantenmechanischen Störungstheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Mai 1927) 190

A. Predwoditelew und **W. Blinow,** Über den Einfluß des Kristallwassers auf den Photoeffekt in Kristallhydraten. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927) 207

D. Nasledow und **T. Kačura,** Einfluß der Entladungsform auf die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927) 216

S. J. Hirschhorn, Über die fortschreitende Bewegung eines Piezoquarz-Kristalls im elektrischen Felde. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1927) 223

W. D. Kusnezow und **N. A. Bessonow,** Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1927) 226

Viertes und fünftes Heft.

Abgeschlossen am 8. August 1927.

M. Czerny, Die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1927) 235

Reinhold Fürth, Die absolute Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten mit der Ellipsoidmethode. (Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.) (Eingegangen am 31. Mai 1927) . . . 256

Erwin Wrede, Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 7.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1927) 261

Gunnar Kellström, Die L-Absorptionssprünge des Silbers. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1927). 269

E. Dussler und **W. Gerlach,** Eiseneinkristalle. III. Mitteilung: Die Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1927) 279

Ernst Dussler, Experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1927) 286

P. Jordan, Über die Polarisation der Lichtquanten. (Eingegangen am 16. Juni 1927) 292

M. Wehrli, Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1927) 301

Seite

H. Greinacher, Über die Registrierung von α- und H-Strahlen nach der neuen elektrischen Zählmethode. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1927) 319

E. H. Kennard, Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen. (Eingegangen am 17. Juli 1927) 326

A. Reis, Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen. (Eingegangen am 25. Juni 1927) 353

W. Laschkarew, Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus der Lichtquantentheorie. (Eingegangen am 19. April 1927) 359

W. Laschkarew, Zur Theorie der Bewegung von Materie und Licht im Gravitationsfelde. (Eingegangen am 13. Juni 1927) 361

L. Myssowsky und **L. Tuwim,** Absorptionskurve der Höhenstrahlung im Wasser. (Bemerkungen zur Arbeit von E. Steinke: Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Juni 1927) 369

Z. Klemensiewicz, Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und der Erfahrung bei Wärmestrahlung. II. (Eingegangen am 16. Juni 1927) 373

Wilhelm Anderson, Über die heutzutage populärsten Erklärungen der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung. (Eingegangen am 13. Juni 1927) 376

Felix Joachim v. Wiśniewski, Die Modelle von Wasserstoff und Helium. (Eingegangen am 17. Juni 1927) 385

Felix Joachim v. Wiśniewski, Die chemische Konstante zweiatomiger Molekeln. (Eingegangen am 17. Juni 1927) 392

Walther Rump, Berichtigung zu der Arbeit: Energiemessungen an Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 27. Juni 1927) 396

Sechstes und siebentes Heft.

Abgeschlossen am 16. August 1927.

Ulrich Gerhardt, Interferenzmikroskopische Messung kleiner Teilchen bis herab zu solchen von etwa 150 mμ Durchmesser. Mit 1 Tafel. (Eingegangen am 28. Mai 1927) 397

G. Michel, Über die Austrittsarbeit der Glühelektronen. (Eingegangen am 23. Februar 1927) 403

L. Myssowsky und **P. Tschishow,** Spuren der α-Teilchen in dicker Bromsilber-Gelatineschicht der photographischen Platten. Mit 4 Abbildungen und 2 Tafeln. (Eingegangen am 14. Juni 1927) 408

Rudolf Hilsch, Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1927) 421

W. Weizel und **Chr. Füchtbauer,** Kernschwingungen im Bandenspektrum des Heliums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1927) 431

W. Heitler und **F. London,** Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1927) 455

P. Jordan, Zur Quantenmechanik der Gasentartung. (Eingegangen am 7. Juli 1927) 473

H. von Klüber, Quantitative Untersuchungen an Absorptionslinien im Sonnenspektrum. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1927) . . . 481

Ernst Reichenbächer, Die Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation. (Eingegangen am 29. Juni 1927) 517

Seite

E. N. Gapon, Der Durchmesser der Atome und der photoelektrische Effekt. (Eingegangen am 1. Juli 1927) 535

S. I. Wawilow, Eine Möglichkeit des experimentellen Nachweises der Rotverschiebung der Resonanzstrahlung bei wiederholten Reemissionen. (Eingegangen am 29. Juni 1927) 537

S. I. Wawilow und **W. L. Lewschin,** Berichtigung zu unserer Arbeit: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien". (Eingegangen am 29. Juni 1927) 539

J. Koenigsberger, Zu einer Bemerkung von St. Rybar über Aufhängedrähte. (Eingegangen am 7. Juli 1927) 540

Karl Przibram, Nachtrag zu der Mitteilung: „Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II." (Eingegangen am 5. Juli 1927) 542

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 23. August 1927.

W. Bothe, Bemerkung zur Zerstreuung magnetischer Elektronen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1927) 543

H. Rausch v. Traubenberg und **S. Levy,** Über den Einfluß schwacher Magnetfelder auf den Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1927) 549

Karl E. Dorsch und **Hartmut Kallmann,** Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff, Stickstoff und Argon. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1927) 565

B. Trumpy, Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1927) 575

P. Dirac, Über die Quantenmechanik der Stoßvorgänge. (Eingegangen am 28. Juni 1927) 585

A. L. Patterson, Über das Gibbs-Ewaldsche reziproke Gitter und den dazugehörigen Raum. (Eingegangen am 23. Juli 1927) 596

E. N. Gapon, Über ultrarote Absorptionsspektra der Flüssigkeiten. (Eingegangen am 1. Juli 1927) 600

G. R. Levi, Hexagonale Kristallstruktur des Thalliums. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1927) 603

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 31. August 1927.

J. Franck und **H. Kuhn,** Über Absorption und Fluoreszenz von Silberbromid- und Silberchloriddampf. (Eingegangen am 31. Juli 1927) 607

E. Grüneisen und **E. Goens,** Untersuchungen an Metallkristallen. V. Elektrizitäts- und Wärmeleitung von ein- und vielkristallinen Metallen des regulären Systems. Mit 8 Abbildungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 12. Juli 1927) 615

A. Carrelli und **Peter Pringsheim,** Die Bildungswärme der K_2-Moleküle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1927) 643

Seite

L. S. Ornstein, Frl. **M. Coelingh** und Frl. **J. G. Eymers,** Intensitätsverhältnis für Dubletts mit größeren Frequenzdifferenzen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 13. Juli 1927) 653

Walther Kutzner, Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz in der radioaktiven Strahlung. (Messungen an Polonium.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1927) 655

Werner Braunbek, Eine gittertheoretische Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit des Steinsalzkristalls. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927) 684

W. Friedrich und **G. Goldhaber,** Zur Frage der azimutalen Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgenstrahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1927) 700

V. Kondratjew und **A. Leipunsky,** Über die kritischen Spannungen des Jods. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1927) 708

A. Terenin, Optische Dissoziation der Salzmoleküle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1927) 713

J. H. van der Tuuk, Höhere Multipletts im Röntgenspektrum. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1927) 737

Arthur Korn, Schrödingers Wellenmechanik und meine mechanischen Theorien. Berührungspunkte und Divergenzen. (Eingegangen am 15. Juli 1927) 745

Werner Kolhörster, Notiz zum sogenannten Barometereffekt der Höhenstrahlung. (Eingegangen am 1. August 1927) 754

N. v. Kolossowsky, Berichtigung zu der Abhandlung „Die experimentelle Begründung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und seiner Verallgemeinerung". (Eingegangen am 25. Juli 1927) 756

J. J. van Laar, Zur vorstehenden Berichtigung von Herrn N. v. Kolossowsky. (Eingegangen am 29. Juli 1927) 756

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 22. September 1927.

Hans Fränz, Ein Meßinstrument für starke α-Strahlenpräparate. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927) 757

H. Rausch von Traubenberg und **R. Gebauer,** Über das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1927) 762

A. Landé, Zur Wellenmechanik der Kontinua und Elektrodynamik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1927) 768

Kornel Lanczos, Zur Dynamik der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 29. Juli 1927) 773

Albrecht Unsöld, Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die Dynamik der Sonnenchromosphäre. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1927) 793

S. Aoyama, K. Kimura und **Y. Nishina,** Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1927) 810

Takeo Hori, Über die Analyse des Wasserstoffbandenspektrums im äußersten Ultraviolett. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927) . . . 834

Seite

Fr. Goos und **P. P. Koch**, Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1927) . . 855

Rudolf Hilsch, Die Absorptionsspektra einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1927) 860

Egil H. Hylleraas, Gleichgewichtslage der Atome, Doppelbrechung und optisches Drehungsvermögen von β-Quarz. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1927) 871

W. Prokofiew und **G. Gamow**, Anomale Dispersion an den Linien der Hauptserie des Kaliums (Verhältnis der Dispersionskonstanten des roten und violetten Dubletts). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1927) 887

A. Isakson, Zum Aufbau der Schrödingerschen Gleichung. (Eingegangen am 7. Januar 1927) 893

Autorenregister 900

Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II.

Von **P. Jordan**, z. Z. in Kopenhagen.

(Eingegangen am 3. Juni 1927.)

Es wird eine vereinfachte und verallgemeinerte Darstellung der in I. entwickelten Theorie gegeben. Eine Verallgemeinerung war insofern nötig, als dort nur die Theorie stetiger quantenmechanischer Größen vollständig entwickelt wurde, während die unstetigen, „gequantelten" Größen nicht genauer untersucht wurden. Es zeigt sich, daß die kanonische Vertauschungsregel $pq - qp = h \cdot (2\pi i)^{-1}$ nur bei stetigen Größen p, q besteht; es ist z. B. nicht richtig, für eine gequantelte Wirkungsvariable J zu setzen $Jw - wJ = h \cdot (2\pi i)^{-1}$; auch gilt keinerlei derartige Gleichung in der Theorie des Magnetelektrons. Dagegen bewährt sich allgemein, bei stetigen und bei unstetigen Größen, die in I. gegebene Definition kanonisch konjugierter Größen; sie liefert auch die Theorie des ruhenden Magnetelektrons.

Die vorliegende Abhandlung ist, wie der Titel anzeigt, eine Fortsetzung zu einer früheren Arbeit, die wir hier als I. zitieren[1]. Es wird jedoch nur eine ungefähre Kenntnis der Überlegungen von I. vorausgesetzt. Die Wiederaufnahme der Betrachtungen von I. schien deshalb geboten, weil dort nur die Theorie solcher Größen vollständig entwickelt war, deren mögliche Werte eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden: für alle „gequantelten" Größen (Energien, Quantenzahlen) ist die Theorie zunächst nicht anwendbar. Der gleichen Beschränkung unterliegen die mit I. im wesentlichen gleichbedeutenden Ergebnisse von Dirac[2]. Daß diese Beschränkung sehr einschneidend, und daß die notwendige Verallgemeinerung der Theorie nicht trivial ist, werden wir bald erkennen.

Eine Formulierung, welche kontinuierliche und diskrete Größen in gleicher Weise erfaßt, ist kürzlich von J. v. Neumann[3] durch eine stärkere Heranziehung der Theorie der unendlichen quadratischen Formen erreicht worden. Seine Untersuchungen, die als ein sehr wichtiger Beitrag zur mathematischen Aufklärung der quantenmechanischen Gesetze

---

[1] P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; vgl. auch die Darstellung bei D. Hilbert, J. v. Neumann und L. Nordheim, Math. Annal. Es sei hier ein in I. unterlaufener Irrtum hervorgehoben: S. 832, Formel (1) muß stehen q^* statt q, und ψ statt ψ^*. Das gibt einige Änderungen in den nachfolgenden Formeln; vor allem ergibt sich, daß die Heisenbergschen Matrizen stets in dem S. 835 erläuterten Sinne auf $(1; W, t)$ bezogen sind. Danach erscheinen auf $(1; \alpha, \beta)$ bezogene Matrizen als die einzigen wichtigen Matrizen zweiter Stufe; nur diese Matrizen werden deshalb im folgenden als „Matrizen zweiter Stufe" bezeichnet.

[2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927.

[3] J. v. Neumann, Göttinger Nachrichten.

bezeichnet werden müssen, bedürfen jedoch noch einiger Ergänzungen. Vor allem fehlt bei v. Neumann eine Definition kanonisch konjugierter Größen; ferner ist v. Neumann auf die Theorie der kanonischen Transformationen nicht ausführlicher eingegangen. Endlich scheint uns aus später darzulegenden Gründen auch der Ausgangspunkt der v. Neumannschen Betrachtungen in physikalischer Hinsicht nicht so naturgemäß, wie v. Neumann annahm. In dieser Arbeit werden wir eine Darstellung der Theorie entwickeln, die als eine sinngemäße Verallgemeinerung — und zugleich eine wesentliche Vereinfachung — der Darstellung von I. angesehen werden kann.

Die Schwierigkeiten, die einer allgemeinen Theorie der kanonischen Veränderlichen und der kanonischen Transformationen entgegenstehen, werden durch folgende Tatsachen beleuchtet. Kanonisch konjugierte Veränderliche p, q sind früher allgemein durch die Vertauschungsregel

$$p\,q - q\,p = \frac{h}{2\pi i} \tag{1}$$

definiert worden; es wurde angenommen, daß diese Beziehung für jedes Paar kanonisch konjugierter Größen gültig seien. Eine genauere Betrachtung läßt jedoch erkennen, daß diese Annahme verworfen werden muß. Stellt man irgend eine Größe β durch eine Matrix B dar, so sind die Eigenwerte der Matrix B diejenigen c-Zahlwerte β', welche die Größe β annehmen kann[1]. Wir wollen den Fall betrachten, daß die β' sämtlich diskret sind: $\beta_1', \beta_2', \beta_3', \ldots$; und daß die Menge der β'-Werte keinen endlichen Häufungspunkt besitzt. Dann kann es, so behaupten wir, keine Matrix α (auch nicht als singuläre Matrix) geben, derart, daß

$$\alpha\beta - \beta\alpha = \frac{h}{2\pi i} \tag{2}$$

wird. Denn daraus würde für jede analytische Funktion $F(\beta)$ folgen:

$$\alpha F(\beta) - F(\beta)\alpha = \frac{h}{2\pi i} F'(\beta). \tag{3}$$

Wählen wir nun als $F(\beta)$ eine solche ganze transzendente Funktion, welche in jedem der Punkte $\beta_1', \beta_2', \beta_3', \ldots$ eine einfache Nullstelle besitzt:

$$F(\beta_1') = F(\beta_2') = \cdots = 0; \quad F'(\beta_1'), F'(\beta_2'), \cdots \neq 0,$$

so wird offenbar

$$F(\beta) = 0, \qquad F'(\beta) \neq 0, \tag{4}$$

[1] Wir gebrauchen für die c-Zahlwerte, die von einer q-Zahl angenommen werden können, die sehr übersichtliche Beziehungsweise von Dirac.

was einen Widerspruch gegen (3) bedeutet. Also darf man z. B. nicht für Wirkungs- und Winkelvariable J, w setzen

$$Jw - wJ = \frac{h}{2\pi i}. \tag{5}$$

Daß es möglich war, aus dieser unzulässigen Gleichung (5) viele richtige Ergebnisse abzuleiten, ist nach einer mündlichen Bemerkung von Herrn Dirac[1] so zu verstehen, daß zur Herleitung dieser Ergebnisse in Wahrheit statt (5) nur

$$Je^{2\pi iw} - e^{2\pi iw}J = he^{2\pi iw} \tag{6}$$

benutzt wurde. Ein anderes Beispiel liefert das (ruhende) Magnetelektron, bei dem nach Pauli[2] z. B. die z-Komponente s_z des magnetischen Eigenmomentes (in geeigneter Normierung) die Gleichung

$$s_z^2 - 1 = 0 \tag{7}$$

befriedigt, woraus wiederum die Unmöglichkeit eines konjugierten Impulses im Sinne der Definition (1), (2) folgt. Gleichzeitig mit der Vertauschungsregel (1), (2) verliert naturgemäß auch die bisherige Fassung der Theorie der kanonischen Transformationen ihre Allgemeingültigkeit, da sie ganz auf (1), (2) aufgebaut war.

Im folgenden machen wir den Versuch, als eine allgemeingültige Definition kanonischer Variabeln diejenige anzunehmen, welche in I. gegeben wurde, und die, wie dort gezeigt, im Sonderfalle stetig veränderlicher Größen p, q mit (1) gleichbedeutend ist. Wir entwickeln ferner die Theorie der kanonischen Transformationen unter Zugrundelegung einer Auffassung, die von Dirac[3] herrührt.

§ 1. Grundeigenschaften von Größen und Wahrscheinlichkeitsamplituden. Als die grundlegende Tatsache der Quantenmechanik kann der von Pauli, Dirac und Heisenberg erkannte Umstand angesehen werden, daß an einem System von f Freiheitsgraden in einer einzigen Messung nur höchstens f (nicht etwa $2f$) mechanische Größen mit idealer Genauigkeit bestimmt werden können. Dieser Satz ist übrigens, wie von Heisenberg[4] klargestellt wurde, genauer so aus-

[1] Ich hebe bei dieser Gelegenheit gern dankbar hervor, wie wertvoll es mir gewesen ist, mich im vergangenen Semester verschiedentlich mit Herrn Dirac über quantenmechanische Probleme unterhalten zu können.

[2] W. Pauli jr., ZS. f. Phys. (im Erscheinen begriffen); vgl. auch C. G. Darwin, Nature, März 1927.

[3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927.

[4] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927. Ich habe Herrn Heisenberg bestens zu danken für die Möglichkeit, diese Arbeit schon vor dem Erscheinen kennenzulernen.

zusprechen: Man kann wohl $2f$ Größen zugleich messen, aber nur mit endlicher Genauigkeit, derart, daß — im Gegensatz zur klassischen Mechanik — dieser Genauigkeit eine grundsätzliche, durch das Wirkungsquantum h bestimmte Grenze gezogen ist. Man kann durch geeignete Wahl der Meßanordnung zwar für einige, nämlich bestenfalls gerade f Größen die Genauigkeit beliebig weit treiben; doch muß man dann eine unbegrenzt zunehmende Ungenauigkeit bei der Bestimmung aller anderen, unabhängigen Größen in Kauf nehmen. Für die mathematische Begründung der Quantenmechanik kommt jedoch zunächst nur die obige Limesformulierung des Satzes in Betracht. Wir gehen also davon aus, daß man in einer einzigen „idealen Messung" jeweils für f Größen $\beta_1, \ldots, \beta_f$ gewisse Zahlwerte $\beta_1', \ldots, \beta_f'$ finden kann. Ein System von f unabhängigen Größen $\beta_1, \ldots, \beta_f$, die man in dieser Weise gleichzeitig messen kann, werden wir als ein System von Koordinatengrößen oder ein Koordinatensystem bezeichnen.

Die physikalisch möglichen Wertsysteme $\beta_1', \ldots, \beta_f'$ eines gewissen Koordinatensystems $\beta_1, \ldots, \beta_f$, die wir als Eigenwerte oder in ihrer Gesamtheit als Spektrum des Koordinatensystems β bezeichnen, bilden im allgemeinsten Falle innerhalb eines f-dimensionalen (kartesischen) Raumes ein Gebiet, das aus f-dimensionalen, $(f-1)$-dimensionalen, ..., 1-dimensionalen und 0-dimensionalen Stücken zusammengesetzt ist. Dabei ist noch damit zu rechnen, daß jedes dieser Gebiete mehrfach überdeckt sein kann: jedem Punkte im Spektrum des Koordinatensystems β ist eine gewisse ganze positive Zahl als seine Vielfachheit oder sein statistisches Gewicht zugeordnet. Einen Punkt, dessen Gewicht größer als 1 ist, nennen wir entartet. In der mathematischen Theorie der unendlichen quadratischen Formen treten bekanntlich (abzählbar) unendlich vielfache Eigenwerte auf; für das Vorkommen unendlich vielfacher Eigenwerte in der Quantenmechanik liegt jedoch bis jetzt wohl kein Anzeichen vor[1].

Wir bilden oft aus einer Funktion $F(\beta')$ die Größe

$$\left.\begin{aligned} \sum \int F(\beta')\, dB_f + \sum \int F(\beta')\, dB_{f-1} \\ + \cdots + \int F(\beta')\, dB_1 + \sum F(\beta'). \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Darin bedeutet dB_f das Volumenelement eines f-dimensionalen Teilstücks aus dem Spektrum des Koordinatensystems β; es soll über $F(\beta')$ in

[1] Nach den getroffenen Definitionen ist z. B. auch das Auftreten einer zweideutigen Schrödingerfunktion, wie nach Born in der Stoßtheorie vorliegt, als eine Entartung (der Ortskoordinaten des Stoßelektrons) zu bezeichnen.

diesen Teilstücken integriert und die Summe von allen f-dimensionalen Teilstücken gebildet werden. Dazu soll addiert werden die entsprechende Summe für die $(f-1)$-dimensionalen Teilstücke von B (mit Volumenelementen dB_{f-1}) und so fort. Endlich soll noch eine Summe über die isolierten Punkte von B hinzugefügt werden. Je nach Bedarf wollen wir ferner statt der Summen und Integrale Mittelwerte und Integralmittel einführen; auch wollen wir die Möglichkeit zulassen, daß zu den angeschriebenen Volumenintegralen noch gewisse Integrale (oder Integralmittel) bzw. Summen (Mittelwerte) über die Randpunkte hinzutreten. Bei Entartung, also mehrfacher Überdeckung gewisser Gebiete des f-dimensionalen Raumes durch das Spektrum, werden wir über jedes der übereinander gelagerten Spektralgebiete einzeln integrieren und die Integrale addieren. In allen Fällen bezeichnen wir die fragliche Größe abkürzend mit

$$\overline{\sum_{\beta'}} F(\beta'). \tag{2}$$

Wir gebrauchen ferner eine singuläre Funktion von β', die wir mit $\delta(\beta' - \beta'')$ bezeichnen, und welche die Eigenschaften

$$\left.\begin{aligned} &\delta(\beta' - \beta'') = 0, \text{ wenn nicht } \beta_1' = \beta_1'', \ldots, \beta_f' = \beta_f''; \\ &\overline{\sum_{\beta'}} \delta(\beta' - \beta'') = 1 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

besitzt; sie enthält als Sonderfälle in sich das Weierstrasssche Symbol δ_{nm} und das Diracsche $\delta(x)$.

Nach dem Gesagten bedarf es kaum noch einer weiteren Erklärung, was wir z. B. unter

$$\overline{\sum_{\beta_1'}} F(\beta') \tag{4}$$

und unter

$$\delta(\beta_1' - \beta_1'') \tag{5}$$

verstehen; auch erhellt unmittelbar die Gültigkeit der Beziehung

$$\delta(\beta' - \beta'') = \prod_{k=1}^{f} \delta(\beta_k' - \beta_k''). \tag{6}$$

Nach diesen Erläuterungen formulieren wir die Grundpostulate der statistischen Beziehungen, die von der Quantenmechanik zwischen verschiedenen mechanischen Größen — oder, wie wir lieber sagen wollen, zwischen verschiedenen mechanischen Koördinatensystemen an einem dynamischen Gebilde hergestellt werden. Diese Postulate sind im wesentlichen dieselben wie in I.; wir wollen uns jedoch bei ihrer Darlegung hier ausschließlich auf den Fall reeller (hermitischer) Größen beziehen, während in I. auch komplexe Größen mitberücksichtigt wurden.

I. Zu jedem Koordinatensystem $\beta (= \beta_1, \ldots, \beta_f)$ gibt es (mindestens) ein anderes $\alpha (= \alpha_1, \ldots, \alpha_f)$ von solcher Art, daß wir α_k als Impuls zu β_k bezeichnen. Umgekehrt ist $-\beta_k$ Impuls zu α_k.

II. Zu je zwei kanonischen Systemen β, α und q, p gibt es eine bis auf einen konstanten Faktor eindeutig bestimmte Amplitude

$$\Phi_{\alpha p}(\beta', q')$$

mit Argumentsystemen β', q' im Spektrum von β bzw. q mit folgenden Eigenschaften:

$$\Phi_{\alpha p}(\beta', q') = \Phi^*_{p\alpha}(q', \beta'); \tag{A}$$

$$\sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\, \Phi_{p P}(q', Q') = \Phi_{\alpha P}(\beta', Q'); \tag{B}$$

$$\Phi_{\alpha, -\beta}(\beta', \alpha') = \text{Const}\, e^{-\frac{2\pi i}{h} \sum_{k=1}^{f} \beta'_k \alpha'_k} \tag{C}$$

III. Wenn in zwei kanonischen Systemen β, α und $\bar{\beta}, \bar{\alpha}$ die Koordinate $\beta_1 = \bar{\beta}_1$ ist, so enthält $\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}(\beta', \bar{\beta}')$ den Faktor $\delta(\beta'_1 - \bar{\beta}'_1)$:

$$\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}(\beta', \bar{\beta}') = \delta(\beta'_1 - \bar{\beta}'_1)\, \Psi(\beta', \bar{\beta}') \text{ für } \beta_1 = \bar{\beta}_1. \tag{D}$$

Dieses Axiom ist in I nicht angegeben worden, da wir dort nur die Axiome für Systeme von einem Freiheitsgrad formuliert haben.

Es ist häufig bequem, die Amplituden als Matrizen aufzufassen; sie sollen wie in I. Matrizen erster Stufe oder erster Art genannt werden. In Matrizensymbolik schreiben wir kurz für (A), (B):

$$\Phi^{\beta q}_{\alpha p} = \Phi^{*q\beta}_{p\alpha}, \tag{A'}$$

$$\Phi^{\beta q}_{\alpha p}\, \Phi^{q Q}_{p P} = \Phi^{\beta Q}_{\alpha P}. \tag{B'}$$

Die physikalische Bedeutung der Amplituden ist in I. besprochen worden; wir kommen übrigens noch darauf zurück. Wir sind natürlich verpflichtet, zu zeigen, daß die aufgestellten Axiome erfüllbar sind und nicht etwa zu Widersprüchen führen. Dieser Beweis ist in I. nur für den Fall stetig veränderlicher Größen durchgeführt. Was andererseits die Notwendigkeit der einzelnen Axiome betrifft, so ist es sehr wahrscheinlich; daß (D) überflüssig, nämlich durch die anderen Axiome beweisbar ist. Ferner ist (A) in Wahrheit nicht ein zum Aufbau der Theorie nötiges Axiom, sondern nur ein Ausdruck dafür, daß wir uns der Einfachheit halber von vornherein auf reelle Größen beschränken. Als die wirklich wesentlichen Axiome erscheinen somit (B) und (C).

Die Gleichung (B), die unabhängig von Dirac, Pauli und dem Verfasser aufgefunden wurde, ist äquivalent mit dem fundamentalen Heisenbergschen Multiplikationsgesetz der quantenmechanischen Größen (das sich jedoch nicht auf die Amplituden, sondern auf die später zu besprechenden „Matrizen zweiter Art" bezieht); die Gleichung (C) ist in I. aufgestellt worden mit $-i$ statt i, entsprechend der dortigen etwas abweichenden Bezeichnungsweise.

Was endlich die physikalische Tragweite dieser Axiome betrifft, so ist zu sagen, daß sie im wesentlichen alle bis heute genauer bekannten quantenmechanischen Gesetze zusammenfassen; sie gelten gleichmäßig für Systeme mit endlich vielen und mit unendlich vielen Freiheitsgraden, und für ungequantelte Bewegungen ebenso wie gequantelte mit unendlich vielen oder mit endlich vielen möglichen Zuständen. Sie bieten aber nicht die Möglichkeit einer vierdimensional symmetrischen Behandlung der Zeit: für die relativistische Punktmechanik und für die Quantenmechanik schwingender Kontinua[1] gelten sie nur dann, wenn man die Zeitkoordinate unsymmetrisch gegenüber den Raumkoordinaten auszeichnet. Bekanntlich liegen bereits einige Ansätze zu einer vierdimensional symmetrischen Fassung der quantenmechanischen Gesetze vor. (Vier- [bis fünf-] dimensionale Schrödingergleichung; Comptoneffekt nach Dirac und Gordon); von diesen vermag also die hier erläuterte Theorie keine Rechenschaft zu geben.

§ 2. Folgerungen. Aus (B') folgt insbesondere

$$\Phi_{\alpha\alpha}^{\beta\beta}\,\Phi_{\alpha p}^{\beta q} = \Phi_{\alpha p}^{\beta q}, \tag{1}$$

und wegen der Willkür von $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$:

$$\Phi_{\alpha\alpha}^{\beta\beta} = 1, \tag{2}$$

d. h.

$$\Phi_{\alpha\alpha}(\beta', \beta'') = \delta(\beta' - \beta''). \tag{3}$$

Aus (2), (B') folgt dann eine zweifache Orthogonalität (oder: Orthogonalität und Vollständigkeit) der Amplituden:

$$\Phi_{\alpha p}^{\beta q}\,\Phi_{p\alpha}^{q\beta} = \Phi_{p\alpha}^{q\beta}\,\Phi_{\alpha p}^{\beta q} = 1; \tag{4}$$

d. h. ausführlicher (mit Rücksicht auf (A):

$$\left.\begin{aligned} \sum_{q'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\,\Phi_{\alpha p}^{*}(\beta'', q') &= \delta(\beta' - \beta''); \\ \sum_{\beta'} \Phi_{\alpha p}(\beta', q')\,\Phi_{\alpha p}^{*}(\beta', q'') &= \delta(q' - q''). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1925; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

Diese muß insbesondere auch für $\Phi_{\alpha,-\beta}(\beta', \alpha')$ gelten; in Verbindung mit (*C*) folgt daraus, daß das Spektrum von α von demjenigen von β nicht ganz unabhängig gewählt werden kann. Wir betrachten einige Beispiele, bei denen wir die Zahl der Freiheitsgrade gleich 1 annehmen.

a) Es sei p der Impuls zu q und

$$-\infty < q' < +\infty,$$
$$-\infty < p' < +\infty.$$

Dann ist $\overline{\sum_{q'}}$ als Integral zu definieren, und es wird:

$$\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} dq' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} q' p'} \,.\, e^{-\frac{2\pi i}{h} q' p''} = \frac{1}{\pi}\,\delta(p' - p'').$$

Diese Formel ist nämlich nur ein anderer Ausdruck der bekannten Tatsache

$$\lim_{a\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp''\, F(p'') \cdot \frac{1}{h}\int_{-a}^{+a} dq' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} q'(p' - p'')} = \frac{1}{\pi}\, F(p')$$

(Dirichletsches Integral). Ganz ebenso ergibt sich die zweite der verlangten Orthogonalitätseigenschaften.

b) Es sei p der Impuls zu q und

$$0 < q' < +\infty,$$
$$-\infty < p' < +\infty.$$

Dann ist die eine Orthogonalitätsbedingung genau so zu erhalten wie in a); die andere ergibt sich in der Form

$$\frac{1}{h}\int_{0}^{\infty} dq' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} q' p'} \,.\, e^{-\frac{2\pi i}{h} q' p''} = \frac{1}{2\pi}\,\delta(p' - p'').$$

c) Ferner sei J Impuls zu w und

$$0 \leqq w' < 1,$$
$$J' = \text{Const} + n h; \quad n = 1, 2, 3, \ldots.$$

Dann bestehen die Orthogonalitätsrelationen

$$\int_{0}^{1} dw' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} w'(J' - J'')} = \delta(J' - J''),$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}(w' - w'')J'} = \text{const}\,\delta(w' - w'').$$

d) Etwas verwickelter gestalten sich die Verhältnisse bei dem Beispiel

$$-\infty < t' < +\infty;$$
$$E' = E_1, E_2, E_3, \ldots < E_0; \quad \lim_{n\to\infty} E_n = E_0;$$

oder

$$E_0 \leqq E' < +\infty,$$

wobei die Energie E Impuls zur Zeit t ist. Man erhält als die eine der Orthogonalitätsrelationen:

$$\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} t'(E'-E'')} = \frac{1}{\pi}\,\delta(E'-E''),$$

wenn ausdrücklich vorausgesetzt wird, daß im Falle $E' = E''$ dieser Wert größer als E_0 ist; falls aber $E' = E'' = E_n$, so muß man statt des Integrals nach t' einen Integralmittelwert bilden, um einen endlichen Wert zu erhalten; allgemein gilt offenbar

$$\lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} dt' \,.\, e^{\frac{2\pi i}{h} t'(E'-E'')} = \begin{cases} 1 \text{ für } E' = E'', \\ 0 \;\;,, \;\; E' \neq E''. \end{cases}$$

Die andere Orthogonalitätsrelation erhält die Form

$$\overline{\sum_{E'}} e^{\frac{2\pi i}{h}(t'-t'')E'} = \frac{1}{2\pi}\,\delta(t'-t'')$$

mit der Definition

$$\overline{\sum_{E'}} F(E') = \frac{1}{h}\int_{E_0}^{\infty} dE' \,.\, F(E') + \lim_{N\to\infty}\left\{\sum_{n=1}^{N} F(E_n) - N F(E_0)\right\}$$

e) Als letztes Beispiel betrachten wir den Fall, daß eine Größe β die endlich vielen Werte $0, 1, 2, \ldots, N-1$ annehmen kann. Dann werden die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt, wenn wir dem Impuls α die Eigenwerte $\frac{h}{N}\cdot k$, $k = 0, 1, 2, \ldots, N-1$ erteilen. Wir erhalten Amplituden

$$e^{\frac{2\pi i}{h} k\cdot\frac{h}{N} l} = e^{2\pi i \frac{kl}{N}}; \quad k, l = 0, 1, 2, \ldots, N-1;$$

und es bestehen die Orthogonalitätsbeziehungen

$$\sum_{l=1}^{N} e^{2\pi i \frac{k'-k''}{N} l} = N\,\delta(k'-k'').$$

Die gleichen Formeln erhalten wir, wenn wir für β, α die Werte $-k$ bzw. $-\frac{h}{N}k$ annehmen. Das „ruhende" Magnetelektron, dessen

Theorie kürzlich von Pauli entwickelt wurde, bildet ein physikalisches Beispiel für den Fall $N = 2$. Natürlich können wir auch für β die Eigenwerte kh und für α die Eigenwerte $\frac{k}{N}$ ($k = 1, 2, \ldots, N$) wählen. Gehen wir dann zum Limes $N \to \infty$, so kommen wir auf Beispiel c) zurück.

Wir gehen nun dazu über, mit Born und Wiener den quantenmechanischen Größen lineare Operatoren zuzuordnen. Die Operatoren, welche wir betrachten, sind von zweierlei Art; nämlich erstens solche, welche Funktionen $F(\beta')$ der Argumente β' in Funktionen $G(\beta')$ derselben Argumente überführen, und zweitens solche, die $F(\beta')$ in eine Funktion $G(\beta'')$ von Argumenten β'' überführen. Es werden aber bei allen betrachteten Operatoren die Argumente β'' dieselbe Wertemannigfaltigkeit besitzen, wie die β'; deshalb werden wir oft den Ersatz der Argumente β' durch β'' als unwesentlich betrachten, und einen Operator, der eine jede Funktion $F(\beta')$ in eine gewisse Funktion $G(\beta'')$ überführt, identifizieren mit einem Operator, der jeweils die Funktion $F(\beta')$ in $G(\beta')$ überführt. Zum Beispiel werden wir in diesem Sinne den Operator

$$T_1 = \overline{\sum_{\beta'}} R(\beta'')\,\delta(\beta' - \beta'') \ldots$$

identifizieren mit dem Operator

$$T_2 = R(\beta')$$

[Multiplikation mit $R(\beta')$], und insbesondere den Substitutionsoperator

$$T_3 = \overline{\sum_{\beta'}} \delta(\beta' - \beta'') \ldots$$

als identisch mit dem Einheitsoperator betrachten. Genauer hätten wir offenbar statt $T_1 = T_2$ zu schreiben $T_1 = T_3 T_2 = T_2 T_3$. Der Umstand, daß ein Operator T Funktionen von β' in Funktionen von β'' verwandelt, soll, wenn wünschenswert, durch die Bezeichnung

$$T = \underset{\beta'\beta''}{T} \tag{6}$$

hervorgehoben werden.

Bei der Definition der quantenmechanischen Operatoren muß ein bestimmtes Koordinatensystem, sagen wir q, mit einem zugehörigen Impulssystem p ausgezeichnet werden: wir sprechen von Operatoren in bezug auf q, p. Mit irgend einem Koordinatensystem β, zu dem β_1 als eine Koordinate gehört, bilden wir

$$\underset{q''\,q'}{\beta_1} = \overline{\sum_{\beta'}}\,\overline{\sum_{q''}} \Phi^*_{\alpha p}(\beta', q') \cdot \beta_1' \cdot \Phi_{\alpha p}(\beta', q'') \ldots \tag{7}$$

als Operator von β_1. Diese Definition wird in dem besonderen Falle stetiger Größen äquivalent mit der Definition in I., S. 815. Durch diese Operatoren kann dann die symbolische Addition und Multiplikation der quantenmechanischen Größen definiert werden. Zu zeigen ist später erstens, daß der Operator wirklich durch β_1 und q, p eindeutig bestimmt ist (nicht von den übrigen β_k und den α abhängt), und zweitens, daß die definierte Addition und Multiplikation (im Gegensatz zu den Operatoren selbst) auch nicht von dem ausgezeichneten kanonischen System q, p abhängt.

Vom Operator $\underset{q''q'}{\beta_1}$ in bezug auf q, p geht man mit Schrödinger-Pauli-Eckart über zur Matrix von β_1 in bezug auf μ, τ (τ Impulse zu μ) durch die Formel[1]

$$M_1(\mu', \mu'') = \sum_{q'} \Phi_{\tau p}(\mu', q') \underset{q''q'}{\beta_1} \Phi^*_{\tau p}(\mu'', q''). \tag{8}$$

Es ergibt sich sofort

$$M_1(\mu', \mu'') = \sum_{\beta'} \Phi^*_{\alpha\tau}(\beta', \mu') \cdot \beta_1' \cdot \Phi_{\alpha\tau}(\beta', \mu''). \tag{9}$$

Wir können deshalb sagen: Wenn wir die Matrix $B_1(q', q'')$ von β_1 in bezug auf q, p bilden, so erhalten wir den Operator $\underset{q''q'}{\beta_1}$ als

$$\underset{q''q'}{\beta_1} = \sum_{q''} B_1(q', q'') \ldots \tag{10}$$

Der Operator einer Größe in bezug auf q, p ist die durch die Matrix dieser Größe in bezug auf q, p vermittelte lineare Transformation.

In der Matrizensymbolik können wir diese Verhältnisse so darstellen: Die Matrix $B_1(q', q'')$ in bezug auf q, p, die wir, da sie nicht eine Amplitude ist, eine Matrix zweiter Art nennen, ist gegeben durch

$$B_1 = \left(\Phi^{\beta q}_{\alpha p}\right)^{-1} \cdot \beta_1 \cdot \Phi^{\beta q}_{\alpha p}. \tag{11}$$

wenn wir mit β_1 hier die Matrix

$$\beta_1 = \beta_1' \delta(\beta' - \beta'') \tag{12}$$

bezeichnen; der Operator von β_1 in bezug auf q, p ist dann durch (10) definiert. Das Axiom (D) läßt aus (11) die Eindeutigkeit von B_1 entnehmen. Die allgemeinste durch (11) erlaubte Konstruktion von B_1 ist

[1] In der Terminologie von I. ist dies, wenn man die hier in der Fußnote S. 1 angegebene Korrektion vornimmt, die auf $(1, \tau, \mu)$ bezogene Matrix zweiter Stufe von β_1.

nämlich diese: Wir wählen ein kanonisches System $\bar{\beta}, \bar{\alpha}$, in dem $\bar{\beta}_1 = \beta_1$ ist, und setzen

$$\left.\begin{aligned} \bar{B}_1 &= \left(\Phi^{\bar{\beta}\,q}_{\bar{\alpha}\,p}\right)^{-1} \beta_1 \, \Phi^{\bar{\beta}\,q}_{\bar{\alpha}\,p} \\ &= \left(\Phi^{\beta\,q}_{\alpha\,p}\right)^{-1} \left(\Phi^{\bar{\beta}\,\beta}_{\bar{\alpha}\,\alpha}\right)^{-1} \beta_1 \, \Phi^{\bar{\beta}\,\beta}_{\bar{\alpha}\,\alpha} \, \Phi^{\beta\,q}_{\alpha\,p}; \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

dabei ist $\Phi^{\bar{\beta}\,\beta}_{\bar{\alpha}\,\alpha}$ nach (D) eine Diagonalmatrix in bezug auf β'_1, also mit β_1 vertauschbar, und mithin ist $\bar{B}_1 = B_1$.

Die Formeln (8), (9), die auch in der Form

$$M_1 = \left(\Phi^{\beta\,\mu}_{\alpha\,\tau}\right)^{-1} \beta_1 \, \Phi^{\beta\,\mu}_{\alpha\,\tau} = \left(\Phi^{q\,\mu}_{p\,\tau}\right)^{-1} B_1 \, \Phi^{q\,\mu}_{p\,\tau} \tag{14}$$

geschrieben werden können, zeigen, daß die oben definierte Addition und Multiplikation wirklich eine von dem zur Definition benutzten kanonischen System q, p unabhängige Verknüpfung der Größen selber ist[1].

Wir wollen nunmehr insbesondere die Multiplikationsgesetze kanonischer Größen betrachten. Der Operator von q_1 in bezug auf q, p wird nach unseren Formeln gleich

$$\underset{q''\,q'}{q_1} = \sum_{q'''} \sum_{q''} \Phi^{*}_{p\,p}(q''', q') \cdot q'''_1 \cdot \Phi_{p\,p}(q''', q'') \ldots \tag{15}$$

und somit[2] gleich der Multiplikation mit q_1. Den Operator von p_1 in bezug auf q, p, erhalten wir in der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \underset{q''\,q'}{p_1} &= \sum_{p'_f} \sum_{q''} \Phi^{*}_{-q\,p}(p', q') \cdot p'_1 \cdot \Phi_{-q\,p}(p', q'') \ldots \\ &= \sum_{p'_1} \sum_{q''} e^{\frac{2\pi i}{h} p'_1 (q'_1 - q''_1)} \cdot p'_1 \cdot \delta(q'_2 - q''_2) \ldots \delta(q'_f - q''_f) \ldots . \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Es wirkt also lediglich auf das Argument q'_1 einer Funktion $F(q')$; wir bestätigen sonach für $k \neq l$ die bekannten Vertauschungsregeln

$$p_k p_l - p_l p_k = q_k q_l - q_l q_k = p_k q_l - q_l p_k = 0. \quad (k \neq l.) \tag{17}$$

Im Sonderfalle stetiger Größen p_1, q_1 erhalten wir auch die klassische Vertauschungsregel

$$p_1 q_1 - q_1 p_1 = \frac{h}{2\pi i};$$

das wurde schon in I. gezeigt, doch kann der Beweis natürlich auch aus (10) entnommen werden. Es gilt nämlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp'_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq'_1 \cdot p'_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} p'_1 (q'_1 - q''_1)} F(q''_1) = \text{Const} \frac{h}{2\pi i} F'(q'_1),$$

[1] Die Matrizen zweiter Art sind häufig stark singulär, während die zugehörigen Operatoren noch regulär sind; diese Verhältnisse sind von Dirac ausführlich erläutert worden.

[2] Man beachte Formel (3), § 2 und Formel (6), § 1.

wie man durch eine partielle Integration erkennt. (Dirichletsches Integral.)

Wir wollen ferner den Fall $J' = nh$; $n = 0, 1, 2, \ldots$; $0 \leqq w' < 1$ betrachten. Hier erhält der Operator J die Form

$$J_{w'w''} = h \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^1 dw' \,.\, n e^{2\pi i n (w' - w'')} \ldots;$$

er hat also die Bedeutung $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial w'}$ dann und nur dann, wenn er angewandt wird auf eine im Intervall $0 \leqq w' < 1$ definierte Funktion, deren Fourierreihe nur Glieder $e^{2\pi i n w'}$ $(n \geqq 0)$ enthält und gliedweise differenzierbar ist. Also gilt $Je^{2\pi i w} - e^{2\pi i w} J = he^{2\pi i w}$, aber nicht $Jw - wJ = \frac{h}{2\pi i}$ *.

Ganz entsprechend hat der Operator von E in bezug auf t, $-E$ dann und nur dann die Bedeutung $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t'}$, wenn er wirkt auf eine Funktion von t', die in der Form

$$F(t') = \sum_{E'} f(E') e^{\frac{2\pi i}{h} E' t'}$$

darstellbar ist, und deren zeitliche Ableitung durch gliedweise Differentation erhalten wird:

$$\dot{F}(t') = \frac{2\pi i}{h} \sum_{E'} f(E') \,.\, E' e^{\frac{2\pi i}{h} E' t'}.$$

Hierdurch wird die Darstellung von E als $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t'}$ gerade in demjenigen Umfang gerechtfertigt, in welchem sie gebraucht wird in der „zweiten" Schrödingergleichung.

§ 3. Die Funktionalgleichungen der Amplituden. Wir bilden die Matrizen aller β, α in bezug auf q, p:

$$\left.\begin{aligned} B_k &= (\Phi^{\beta q}_{\alpha p})^{-1} \,.\, \beta_k \,.\, \Phi^{\beta q}_{\alpha p}, \\ A_k &= (\Phi^{\beta q}_{\alpha p})^{-1} \,.\, \alpha_k \,.\, \Phi^{\beta q}_{\alpha p}; \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

* Eine genauere Betrachtung dieser Ergebnisse liefert die vollständige Rechtfertigung der Diracschen Methode zur Darstellung der Heisenbergschen Matrizen mit Hilfe von J und w, und zwar mit einer charakteristischen Verfeinerung, durch welche gewisse, zumeist nicht ausreichend gewürdigte Schwierigkeiten dieser Diracschen Theorie beseitigt werden. Eine ausführlichere Darlegung dieser Verhältnisse würde jedoch zu viel Platz in Anspruch nehmen.

mit β_k, α_k sind hier die oben berechneten Matrizen der β, α in bezug auf β, α gemeint. Diese Gleichungen (1) können auch ausgedrückt werden in der Form der $2f$ Amplitudengleichungen

$$\Phi^{\beta\, q}_{\alpha p} B_k - \beta_k \Phi^{\beta\, q}_{\alpha p} = 0, \tag{2a}$$

$$\Phi^{\beta\, q}_{\alpha p} A_k - \alpha_k \Phi^{\beta\, q}_{\alpha p} = 0. \tag{2b}$$

Diese Gleichungen sind in I. ausführlich betrachtet worden für den Fall, daß die vorkommenden Größen stetig sind; sie enthalten als sehr spezielle Fälle in sich die beiden Schrödingerschen Gleichungen (mit nicht explizite von der Zeit abhängender Energie). Wir entnehmen aus ihnen auch leicht (wie in I.) einen formalen Beweis dafür, daß unsere Axiome widerspruchsfrei zu erfüllen sind. Wir wählen zu diesem Zwecke zunächst passende Spektren für die konjugierten Koordinatensysteme q und p; Beispiele dafür sind früher gegeben. Wir ordnen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von § 2 der Größe q_k den Operator q'_k (Multiplikation mit q'_k) zu und der Größe p_k den in (1b), § 2 angegebenen Operator (mit p'_k statt p'_1). Wir definieren dann die Gesamtheit der quantenmechanischen Größen durch die Gesamtheit der Operatoren, die aus den Operatoren der q_k, p_k durch Additionen und Multiplikationen aufzubauen sind. Wir bezeichnen ferner $2f$ unabhängige, in solcher Weise gebildete Größen

$$\beta_k(q, p), \quad \alpha_k(q, p) \tag{3}$$

als ein kanonisches System, wenn es möglich ist, solche Spektren für die β und die α zu bestimmen, daß die Gleichungen (2a), (2b) lösbar werden. In diesem Falle definieren wir $\Phi^{\beta\, q}_{\alpha p}$ durch diese Gleichungen. Zwei verschiedene Lösungen von (2a), (2b) können sich nur durch einen solchen Matrixfaktor unterscheiden, der mit allen Matrizen β, α und mit allen Matrizen B, A vertauschbar ist, und somit (von singulären Fällen abgesehen) als eine konstante Zahl angesehen werden muß. Zu ergänzen ist die Definition kanonischer β, α noch insofern, als festgestellt werden muß, wann sie „reell" sind; wir verweisen hierfür auf I. Die Durchführung des formalen Beweises dafür, daß die soeben definierten Funktionen alle in unseren Postulaten verlangten Eigenschaften haben, ergibt sich nach dem Gesagten ganz unmittelbar. Über das bei weitem schwierigere Problem der Existenz von Lösungen der Gleichungen (2a), (2b) werden wir hernach noch einiges sagen.

Bei den Anwendungen der Theorie liegt die Sache bekanntlich meistens so, daß nicht etwa die Amplitude $\Phi^{\beta\, q}_{\alpha p}$ zu zwei schon vollständig bekannten kanonischen Systemen β, α und q, p zu suchen ist, sondern

daß nur eine einzige der Größen β oder α als Funktion der q, p bekannt ist (z. B. die Energie). Man hat dann nur eine einzige der Gleichungen (2a), (2b) vorgegeben, und die Aufgabe ist, durch Betrachtung dieser einen Gleichung gleichzeitig zu einer zweckmäßigen Definition der unbekannten $2f-1$ Größen β, α und zur Bestimmung von $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$ zu gelangen.

Die Gleichungen (2a), (2b) lauten ausführlicher:

$$\sum_{q''} \Phi_{\alpha p}(\beta', q'')\, B_k(q'', q') - \beta_k' \Phi_{\alpha p}(\beta', q') = 0, \tag{4a}$$

$$\sum_{q''} \Phi_{\alpha p}(\beta', q'')\, A_k(q'', q') - \underset{\beta'\beta'}{\alpha_k} \Phi_{\alpha p}(\beta', q') = 0; \tag{4b}$$

wenn wir den vorausgesetzten Umstand benutzen, daß die B_k, A_k hermitisch sind:

$$\left.\begin{aligned} B_k^+(q'', q') &= B_k^*(q', q'') = B_k(q'', q'), \\ A_k^+(q'', q') &= A_k^*(q', q'') = A_k(q'', q'), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so wird auch

$$\{\underset{q'q'}{B_k} - \beta_k^{*'}\}\, \Phi_{p\alpha}(q', \beta') = 0, \tag{6a}$$

$$\{\underset{q'q'}{A_k} - \underset{\beta'\beta'}{\alpha_k^*}\}\, \Phi_{p\alpha}(q', \beta') = 0; \tag{6b}$$

darin sind also die B_k, A_k die Operatoren der β_k, α_k in bezug auf q, p, und zwar derart geschrieben, daß sie Funktionen von q' in Funktionen von q' verwandeln; $\beta_k^{*'}$ ist Multiplikation mit $\beta_k^{*'} = \beta_k'$, und $\underset{\beta'\beta'}{\alpha_k^*}$ ist der komplex konjugierte Operator von α_k in bezug von β, α. Sind insbesondere alle Größen stetig, also

$$\underset{\beta'\beta'}{\alpha_k} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \beta_k'}, \quad \underset{q'q'}{p_k} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k'}, \tag{7}$$

und ist

$$\beta_k = g_k(q, p), \quad \alpha_k = f_k(q, p), \tag{8}$$

so gewinnt man für (6a), (6b) die Form

$$\left\{g_k\left(q', \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'}\right) - \beta_k'\right\} \Phi_{p\alpha}(q', \beta') = 0, \tag{9a}$$

$$\left\{f_k\left(q', \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'}\right) + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \beta_k'}\right\} \Phi_{p\alpha}(q', \beta') = 0; \tag{9b}$$

das sind die Gleichungen aus I.

Ihre allgemeine korrespondenzmäßige Bedeutung ersieht man mit dem Ansatz

$$\Phi_{p\alpha}(q', \beta') = e^{\frac{2\pi i}{h} S}; \tag{10}$$

sie gehen damit über in

$$\left\{g_k\left(q', \frac{\partial S}{\partial q'} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'}\right) - \beta_k'\right\} \cdot 1 = 0, \tag{11a}$$

$$\left\{f_k\left(q', \frac{\partial S}{\partial q'} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'}\right) + \frac{\partial S}{\partial \beta_{k'}}\right\} \cdot 1 = 0. \tag{11b}$$

Ist nun in der klassischen Theorie durch Gleichungen (8) eine kanonische Transformation gegeben, so kann man sie darstellen in der Form

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad \alpha_k = -\frac{\partial S}{\partial \beta_k}; \quad S = S(\beta, q).$$

Dann kann also (8) geschrieben werden als

$$g_k\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) - \beta_k = 0,$$

$$f_k\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) + \frac{\partial S}{\partial \beta_k} = 0;$$

und das sind die Gleichungen (11a), (11b) für den Grenfall $h = 0$.

§ 4. Kanonische Transformationen. Die kanonischen Transformationen, deren Theorie, wie in der klassischen Mechanik, die naturgemäße Verallgemeinerung und die prinzipielle Lösung des Problems der Integration der Bewegungsgleichungen liefert, sind ursprünglich[1] so aufgefaßt worden: Die kanonischen Größen q, p sollen dargestellt werden als Funktionen gewisser anderer kanonischer Größen β, α:

$$q_k = G_k(\beta, \alpha), \quad p_k = F_k(\beta, \alpha). \tag{1}$$

Unter der Voraussetzung, daß kanonische Systeme zu definieren seien durch die bekannten kanonischen Vertauschungsregeln, konnte ein formaler Beweis dafür erbracht werden[2], daß die Gleichungen (1) bei kanonischen q, p und β, α, wie schon ursprünglich vermutet wurde, stets darzustellen seien in der Form

$$q_k = T\,\beta_k\,T^{-1}, \quad p_k = T\,\alpha_k\,T^{-1}. \tag{2}$$

Da nun aber, wie wir sahen, im allgemeinen die früheren kanonischen Vertauschungsregeln nicht gültig sind, so verliert auch dieser Beweis seine Bedeutung; man kann im allgemeinen die Gleichungen (1) nicht in die Form (2) bringen.

Es ist nun von Dirac[3] eine abgeänderte Auffassung der kanonischen Transformationen entwickelt worden. Nach Dirac handelt es sich

---

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1925.
[2] P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 383, 1926.
[3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927; vgl. auch K. Lanczos, ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926.

nicht darum, gewisse kanonische Größen als Funktionen von anderen kanonischen Größen darzustellen; sondern es handelt sich darum, ohne eine Transformation der Größen selbst zu einer anderen Matrizendarstellung überzugehen. Insbesondere sollen aus den Matrizen von q, p in bezug auf q, p (die wir früher berechnet haben) die Matrizen von q, p in bezug auf β, α hergestellt werden. Dies geschieht nach § 2 allgemein durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \bar{q}_k &= (\Phi_{p\alpha}^{q\beta})^{-1}\, q_k\, \Phi_{p\alpha}^{q\beta}, \\ \bar{p}_k &= (\Phi_{p\alpha}^{q\beta})^{-1}\, p_k\, \Phi_{p\alpha}^{q\beta}; \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

darin sind mit q, p die Matrizen in bezug auf q, p und mit $\bar{q}, \bar{p}$ die in bezug auf β, α gemeint.

In dem besonderen Falle, daß die kanonischen Systeme q, p und β, α übereinstimmende Spektren haben, läßt sich aus (3) eine Darstellung (2) des Zusammenhangs (1) der Größen q, p und β, α gewinnen; das ist in I. gezeigt, mag aber noch einmal kurz erläutert werden. Die Formeln (1) besagen: wenn wir mit $\bar{\beta}, \bar{\alpha}$ die Matrizen von β, α bezüglich β, α bezeichnen, so wird

$$\bar{q}_k = G_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}); \quad \bar{p}_k = F_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}); \tag{4}$$

also gilt

$$\left.\begin{aligned} G_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}) &= (\Phi_{p\alpha}^{q\beta})^{-1}\, q_k\, \Phi_{p\alpha}^{q\beta}, \\ F_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}) &= (\Phi_{p\alpha}^{q\beta})^{-1}\, p_k\, \Phi_{p\alpha}^{q\beta}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wegen der Übereinstimmung der Spektren von q, p und β, α kann man nun auf der rechten Seite die vorkommenden Matrixindizes $q', q'', \ldots; p', \ldots$ auch durch $\beta', \beta'' \ldots; \alpha', \ldots$ ersetzen; bildet man so aus

$$\Phi_{p\alpha}^{-1}(q', \beta') = T(q', \beta') \tag{6}$$

eine Matrix $T(\beta', \beta'')$, so erhält (5) die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} G_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}) &= T\, \bar{\beta}_k\, T^{-1}, \\ F_k(\bar{\beta}, \bar{\alpha}) &= T\, \bar{\alpha}_k\, T^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

In diesem speziellen Falle ist also die Diracsche Auffassung der kanonischen Transformationen mit der ursprünglichen Auffassung formal äquivalent; inhaltlich bedeutet sie freilich auch hier etwas anderes.

Wir werden aber auch jetzt noch überzeugt sein dürfen, daß f unabhängige Größen $g_1(q, p), \ldots, g_f(q, p)$, die untereinander sämtlich vertauschbar sind, ein Koordinatensystem $\beta_1, \ldots, \beta_f$ bilden. Diese Behauptung schließt in sich die Behauptung, daß ein gewisses durch die Gleichungen (2a), § 3 bzw. (4a), § 3 gestelltes Eigenwertproblem lösbar

sei. Von einem vollständigen Beweis dieser mathematischen Behauptung (deren exakte Voraussetzungen erst noch genauer formuliert werden müßten) sind wir wohl noch weit entfernt; an ihrer mathematischen Richtigkeit (unter geeigneten Voraussetzungen) ist jedoch auf Grund ihres physikalischen Sinnes kaum zu zweifeln. Wertvolle Ansätze zu ihrem Beweis finden sich in der mehrfach genannten von Neumannschen Arbeit; wir weisen darauf hin, ohne genauer auf den diesbezüglichen Inhalt der Arbeit einzugehen, da wir nichts Neues darüber zu sagen haben. Wir wollen aber hervorheben, daß es sich nach dem Gesagten nicht um ein Eigenwertproblem im gewöhnlichen Sinne, nämlich die Transformation einer einzigen quadratischen Form auf ihre Hauptachsen handelt, sondern um die gleichzeitige Hauptachsentransformation von f vertauschbaren Formen. Man möchte geneigt sein, in diesem Umstand zunächst eine besondere Komplikation des mathematischen Problems zu sehen; aber ganz im Gegenteil scheint gerade die Betrachtung aller f Gleichungen (2a), § 3 zusammen — nicht nur einer einzigen von ihnen, wie etwa der Schrödingergleichung — wesentlich, wenn man zu einfachen mathematischen Sätzen, und deshalb wahrscheinlich auch, wenn man zu einfachen mathematischen Beweisen gelangen will.

Von den Mathematikern ist bekanntlich nur das Eigenwertproblem einer beschränkten quadratischen Form vollständig erledigt worden (Hilbert, Hellinger usw.). Einer der wichtigsten Sätze, die für diese gelten, ist: Jeder Eigenwert (auch im Streckenspektrum) besitzt nur eine endliche oder höchstens eine abzählbar unendliche Vielfachheit. Nun sind fast alle in der Quantenmechanik vorkommenden quadratischen Formen nicht beschränkt. Betrachten wir aber ein System von nur einem Freiheitsgrad, so muß nach dem physikalischen Sinne der Sache angenommen werden, daß der genannte Satz trotz der Unbeschränkheit der vorkommenden Formen erhalten bleibt, und daß die Eigenwerte sogar stets nur von endlicher Vielfachheit sind. Anders wird es jedoch bei zwei oder allgemeiner bei f Freiheitsgraden. Hier werden im allgemeinen, wenn man nur eine einzige der Gleichungen (2a), § 3 betrachtet, die Eigenwerte unabzählbar vielfach werden, derart, daß jedem Eigenwert eine Schar von Eigenlösungen entspricht, die bis zu $f-1$ stetige Parameter enthalten kann. Erst die gleichzeitige Betrachtung aller f Gleichungen (2a), § 3 und die erweiterte Definition der Eigenwerte, die wir schon in § 1 eingeführt haben, führt — so muß nach dem physikalischen Sinne der Sache angenommen werden — zu endlich vielfachen Eigenwerten zurück.

§ 5. Die physikalische Bedeutung der Amplituden. In I. sind die Amplituden $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$ (bei nichtentarteten q, β) physikalisch so gedeutet, daß $|\Phi_{\alpha p}^{\beta q}|^2$ ein Maß für die (relative) Wahrscheinlichkeit gewisser q' bei vorgegebenen β' oder umgekehrt gewisser β' bei vorgegebenen q' sei[1]. Von Dirac ist betont worden, daß die Wahrscheinlichkeit von q' bei vorgegebenen β' und Mittelung über die α' durch $|\Phi_{\alpha p}^{\beta q}|^2$ zu bestimmen sei; der Umstand jedoch, daß in unserer Ausdrucksweise bei vorgegebenen β' alle α' gleichwahrscheinlich werden — dies folgt unmittelbar aus dem Axiom (C) —, ergibt die volle Äquivalenz beider Deutungen.

Die Möglichkeit einer solchen statistischen Deutung der Amplituden beruht wesentlich auf folgenden drei Tatsachen:

1. Das Absolutquadrat $|\Phi_{\alpha p}^{\beta q}|^2$ ist — im Gegensatz zu $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$ selbst — unabhängig von der Wahl der Impulse α, p durch die Größen β, q allein bestimmt.

2. Sind einige der Größen q von den Größen β abhängig: also etwa $q_1 = q_1(\beta), \ldots q_r = q_r(\beta)$, so ist $|\Phi_{\alpha p}^{\beta q}|^2$ nur dann ungleich Null, wenn $q_1' = q_1(\beta'), \ldots, q_r' = q_r(\beta')$. Diese Tatsache ergibt sich nach den gemachten Feststellungen leicht aus der Gestalt der Amplitudengleichungen.

3. Gehen wir von dem kanonischen System β, α zu einem anderen $\bar{\beta}, \bar{\alpha}$ über, bei dem $\bar{\beta}$ Funktionen der β sind, so transformiert sich $|\Phi_{\alpha p}^{\beta q}|^2$ gerade in der von einer Wahrscheinlichkeit bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte zu fordernden Weise.

Wir beweisen jetzt den ersten dieser drei Sätze:

Wir fragen zunächst nach der Amplitude $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$ im Falle $q = \beta$, $p = \bar{\alpha}$, also nach $\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}^{\beta\beta}$. Die Gleichungen (4a), § 3 ergeben

$$\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}(\beta', \beta'')\,\beta_k'' - \beta_k'\,\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}(\beta', \beta'') = 0, \tag{1}$$

also

$$\Phi_{\alpha\bar{\alpha}}^{\beta\beta} = \delta(\beta' - \beta'') \cdot \chi(\beta'). \tag{2}$$

Aus (A), (B) folgt dann, daß $|\chi(\beta')| = 1$ sein muß. Danach erhalten wir leicht den Satz:

Zwei Amplituden $\Phi_{\alpha p}^{\beta q}$ und $\Phi_{\bar{\alpha}\bar{p}}^{\beta q}$ zu denselben Koordinatensystemen, aber verschiedenen Impulsen unterscheiden sich

[1] Vgl. insbesondere I., § 2, wo auch der große Anteil hervorgehoben ist, den Herr Pauli an dieser Deutung hat.

nur durch zwei je von den β' allein bzw. den q' allein abhängende Phasenfaktoren:

$$\Phi^{\beta q}_{\bar{\alpha} \bar{p}} = e^{\frac{2\pi i}{h}\varrho(\beta') + \frac{2\pi i}{h}\sigma(q')} \cdot \Phi^{\beta q}_{\alpha p}. \tag{3}$$

Dabei ist $\varrho(\beta')$ unabhängig von der Wahl der $\bar{p}$ und $\sigma(q')$ unabhängig von $\bar{\alpha}$.

Insbesondere ist also

$$\left|\Phi^{\beta q}_{\bar{\alpha} \bar{p}}\right|^2 = \left|\Phi^{\beta q}_{\alpha p}\right|^2. \tag{4}$$

Wegen des Umstandes, daß in den Amplituden $\Phi^{\beta q}_{\alpha p}$ Phasen enthalten sind, die nicht durch β, q allein bestimmt sind, hat v. Neumann es vorgezogen, die grundsätzlichen Formulierungen der Quantenmechanik ohne Bezugnahme auf die Amplituden zu entwickeln. Man muß dann naturgemäß die mathematische Operatorendarstellung der mechanischen Größen zum Ausgangspunkt der Betrachtung machen. Dabei muß aber nicht nur ein ausgezeichnetes Koordinatensystem, etwa q, festgelegt werden, auf welches sich die Operatoren beziehen, sondern zur Eindeutigmachung der Operatoren muß auch, wie wir ausgeführt haben, ein ausgezeichnetes Impulssystem p zu q angegeben werden. Das bedeutet aber, daß in Wahrheit auch in dieser Formulierung nicht die phasenfreien Absolutquadrate $(\Phi^{\beta q}_{\alpha p})^2$ direkt definiert werden, sondern daß lediglich einer der zwei Phasenfaktoren in (3) aus den Grundformulierungen der Theorie beseitigt ist. Wir haben ferner gesehen, daß eine einfache allgemeine Kennzeichnung der kanonischen Größen nur durch Benutzung der Amplituden möglich ist (Axiom C); in der Operatorendarstellung würde sie ganz kompliziert werden. Auch scheint es z. B. sehr schwierig, die Gesamtheit der Systeme α, die als Impulse zu β benutzt werden können, ohne Benutzung der Amplituden allgemein zu bestimmen. Bei stetigen Größen β, α gilt bekanntlich (wie in der klassischen Theorie) der Satz, daß gleichzeitig mit α auch das System der

$$\bar{\alpha}_k = \alpha_k + \frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta_k}$$

ein Impulssystem zu β ist. Aber es scheint kaum möglich, eine einfache Formel ähnlichen Charakters auch für den allgemeinen Fall nicht durchweg stetiger Größen anzugeben. Dagegen ist, wie wir sahen, die entsprechende Frage bezüglich der Amplituden — nämlich eben die Frage nach der Gesamtheit der möglichen Amplituden zu gegebenen Größen β, q — in einfacher Weise zu beantworten. Es scheint danach, daß wirklich die

Amplituden selber als der physikalisch ursprüngliche Begriff der Quantenmechanik betrachtet werden müssen.

Endlich wenden wir uns zum dritten der am Anfang dieses Paragraphen ausgesprochenen Sätze[1]. Wir wollen also statt der β ein Koordinatensystem $\bar{\beta}$:

$$\bar{\beta}_k = B_k(\beta); \quad \beta_k = b_k(\bar{\beta}) \tag{5}$$

benutzen. Es gilt

$$\Phi^{\bar{\beta}q}_{\bar{\alpha}p} = \Phi^{\bar{\beta}\beta}_{\bar{\alpha}\alpha}\, \Phi^{\beta q}_{\alpha p}; \tag{6}$$

dabei ist in Rücksicht auf (5) und auf die Amplitudengleichungen:

$$\Phi^{\bar{\beta}\beta}_{\bar{\alpha}\alpha} = \delta\left(b(\bar{\beta}') - \beta'\right) . F(\bar{\beta}'); \tag{7}$$

also

$$\Phi_{\bar{\alpha}p}(\bar{\beta}', q') = F(\bar{\beta}'). \quad \Phi_{\alpha p}\left(b(\bar{\beta}'), q'\right). \tag{8}$$

Wir haben deshalb nur noch zu zeigen, daß der Faktor $F(\bar{\beta}')$, absolut genommen, den richtigen Wert besitzt, nämlich innerhalb jedes r-dimensionalen Spektralgebiets von $\bar{\beta}$ bzw. β gleich der Wurzel aus der r-dimensionalen Funktionaldeterminante der Transformation in diesem Gebiet ist. Das folgt aber nach (8) unmittelbar aus dem Vergleich der beiden Orthogonalitätsrelationen

$$\Phi^{\bar{\beta}q}_{\bar{\alpha}p}\, \Phi^{q\bar{\beta}}_{p\bar{\alpha}} = \delta(\bar{\beta}' - \bar{\beta}'') \tag{9}$$

und

$$\Phi^{\beta q}_{\alpha p}\, \Phi^{q\beta}_{p\alpha} = \delta(\beta' - \beta''); \tag{10}$$

denn offenbar multipliziert sich δ bei der Transformation (5) mit der Funktionaldeterminante.

§ 6. Zur Theorie des Magnetelektrons. Wir wollen endlich die allgemeine Theorie erläutern durch eine Betrachtung des „ruhenden" Magnetelektrons, das kürzlich von Pauli[2] untersucht worden ist. Wir haben gesehen, daß, obwohl z. B. die Vertauschungsregel $Et - tE = \frac{h}{2\pi i}$ bei gequantelten Systemen nicht aufrecht erhalten werden kann, dennoch E in den meisten praktisch vorkommenden Fällen durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t'}$ dargestellt werden kann; wir können also

[1] Vgl. dazu P. Jordan, ZS. f. Phys. **41**, 797, 1927.

[2] W. Pauli jr., ZS. f. Phys. (im Erscheinen begriffen). Die vorangegangene Untersuchung von C. G. Darwin, Nature, März 1927, bezieht sich auf den hier nicht betrachteten Fall des translatorisch bewegten Magnetelektrons. Herrn Pauli bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die Möglichkeit, seine Arbeit schon vor dem Erscheinen kennenzulernen.

sagen, daß in den meisten Fällen die Abänderungen, die an den früheren Formulierungen der Quantenmechanik vorgenommen werden müssen, nicht sehr groß sind. Aber das Magnetelektron liefert wirklich ein Beispiel, bei dem die früheren kanonischen Vertauschungsregeln gänzlich versagen; der Wunsch, die hier bestehenden Verhältnisse völlig zu verstehen, war eine wesentliche Veranlassung zur Durchführung dieser Untersuchung. In der Tat wird sich im folgenden zeigen, daß die Theorie in der Fassung, die wir oben vorgetragen haben, ohne Abänderung und Einschränkung auch beim ruhenden Magnetelektron gültig bleibt und eine vollständige Beschreibung seines mechanischen Verhaltens liefert.

Nach klassischen Analogien liegt es nahe, als kanonisch konjugierte Größe zur z-Komponente s_z des Drehimpulses einen Drehwinkel um die z-Achse anzusehen. Nach unserer allgemeinen Theorie ist das jedoch unmöglich; da s_z nur endlich viele, nämlich zwei Werte annehmen kann, so kann die erforderliche Orthogonalität der zu s_z und seiner hypothetischen Konjugierten gehörigen Amplitude nur dann hergestellt werden, wenn auch diese konjugierte Größe lediglich zwei (nicht etwa kontinuierlich viele) Eigenwerte besitzt. Wir müssen also schließen, daß beim Magnetelektron ein Analogon eines solchen klassischen Drehwinkels nicht existiert. In der Tat scheint es nicht möglich, ein Experiment anzugeben, durch das man einen solchen Winkel empirisch definieren könnte. Wir wollen geradezu zum Ausgangspunkt unserer Überlegungen die Annahme machen, daß man beim Magnetelektron keinerlei andere Größen messen kann, als die Impulskomponente s_z in einer beliebigen Richtung z. Diese Messung geschieht nach Pauli etwa so, daß man plötzlich ein starkes homogenes Magnetfeld parallel zu z einschaltet und feststellt, ob sich das Elektron parallel oder antiparallel einquantelt Als konjugierter Impuls zu s_z muß also (da es andere Größen nicht gibt) wiederum eine (geeignet normierte) Komponente $s_{z'}$ angenommen werden. Bei gegebenem s_z (parallele oder antiparallele Einstellung im Felde $|\mathfrak{H}| = \mathfrak{H}_z$) müssen nach unserem allgemeinen Satze die beiden möglichen Werte des konjugierten Impulses $s_{z'}$ gleich wahrscheinlich werden. Daraus ist zu folgern, daß z' senkrecht auf z stehen muß: in der Tat werden, wenn wir das parallel oder antiparallel zu z eingequantelte Elektron plötzlich, z. B. in ein zu x ($x \perp z$) paralleles Feld versetzen, die parallele und die antiparallele Einstellung im neuen Felde gleich wahrscheinlich sein. Wir haben hier übrigens ein sehr anschauliches Beispiel für den allgemeinen quantenmechanischen Satz, daß man zwei konjugierte Größen nicht zu-

gleich beobachten kann: man kann eben das Magnetelektron nicht gleichzeitig in zwei verschiedenen Richtungen einquanteln.

Wenn wir jetzt mit ξ, η, ζ die zu x, y, z parallelen Komponenten des Eigenimpulses des Elektrons bezeichnen, und zwar gemessen im Maße $\frac{h}{2\pi}$, so daß jede die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen kann, so erhalten wir Übereinstimmung mit den Annahmen von § 2, Beispiel e), wenn wir zunächst

$$\beta = -(\xi + \tfrac{1}{2}), \quad \alpha = -\frac{h}{2}(\xi + \tfrac{1}{2}) \tag{1}$$

setzen. Die Amplitude $\Phi_{-\beta\alpha}^{\alpha\beta}$ nimmt nach § 2 die vier Werte

$$\Phi_{\alpha\,-\beta}^{\beta\alpha} = \Phi_{-\beta\alpha}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

an; die Matrizen τ, ϱ von ζ und ξ in bezug auf β, α werden also nach unseren früheren Formeln gleich

$$\tau = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{3}$$

$$\varrho = \frac{1}{2}(\Phi_{-\beta\alpha}^{\alpha\beta})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \Phi_{-\beta\alpha}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Wir sehen also, daß

$$Q = \frac{2}{i}\tau\varrho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \tag{5}$$

wieder eine reelle Größe wird, und zwar mit den Eigenwerten $Q' = \pm \frac{1}{2}$. Ihre physikalische Bedeutung ergibt sich, wenn wir die Wahrscheinlichkeiten von $Q' = \pm \frac{1}{2}$ erstens bei gegebenem ζ und zweitens bei gegebenem ξ bestimmen. Nennen wir P (irgend) einen Impuls zu Q, so gilt die Amplitudengleichung

$$\Phi_{P\alpha}^{Q\beta} \cdot \frac{2}{i}\tau\varrho - Q' \cdot \Phi_{P\alpha}^{Q\beta} = 0, \tag{6}$$

oder, ausführlicher:

$$\left.\begin{aligned} -i\,\Phi_{P\alpha}(Q', -1) - 2\,Q'\,\Phi_{P\alpha}(Q', \;\; 0) &= 0, \\ i\,\Phi_{P\alpha}(Q', \;\; 0) - 2\,Q'\,\Phi_{P\alpha}(Q', -1) &= 0; \\ 2\,Q' &= \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Das heißt: die vier Werte von $\Phi_{P\alpha}(Q', \beta')$ sind nach Normierung gleich

$$\left.\begin{pmatrix} \Phi_{P\alpha}(-\frac{1}{2}, 0), & \Phi_{P\alpha}(-\frac{1}{2}, -1) \\ \Phi_{P\alpha}(+\frac{1}{2}, 0), & \Phi_{P\alpha}(+\frac{1}{2}, -1) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{i\omega_1} & -i\,e^{i\omega_1} \\ e^{i\omega_2} & i\,e^{i\omega_2} \end{pmatrix};\right| \tag{8}$$

die Phasendifferenz $\omega_1 - \omega_2$ hängt von der Wahl von P ab. Wir sehen also: Bei vorgegebenem Wert von ζ (bzw. β) sind beide Werte von Q gleichwahrscheinlich. Nach den oben gemachten Bemerkungen muß also Q physikalisch eine zu ζ senkrechte Impulskomponente sein. Wir behaupten aber, daß Q auch zu ξ senkrecht ist: Nach (8) und (2) erhält man nämlich vermöge

$$\Phi^{Q\alpha}_{P-\beta} = \Phi^{Q\beta}_{P\alpha}\,\Phi^{\beta\alpha}_{\alpha-\beta} \tag{9}$$

auch bei vorgegebenem ξ gleichwahrscheinliche Werte von Q. Also müssen wir Q physikalisch deuten als $\pm\eta$, wobei das Vorzeichen natürlich beliebig gewählt werden kann; wir wählen es positiv.

Die Matrizen ϱ, σ, τ von ξ, η, ζ in bezug auf β, α erhalten wir somit zusammenfassend in der Form:

$$\varrho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & i\\ -i & 0\end{pmatrix},\quad \tau = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}; \tag{10}$$

das sind die Paulischen Matrizen $\frac{1}{2}s_x$, $\frac{1}{2}s_y$, $\frac{1}{2}s_z$ [vgl. Paulis Formeln (3), (3′)]. Wir bekommen aus ihnen auch die Vertauschungsregeln der s_x, s_y, s_z, wie sie von Pauli (nach Heisenberg und dem Verfasser) in Analogie zu den für die Impulsmomente $M_x = q_y p_z - q_z p_y$ usw. gültigen Vertauschungsregeln angenommen sind: Aus unserer Theorie folgen sie zwangsläufig, ohne daß man sich auf eine solche (im Grunde recht zweifelhafte) Analogie berufen muß.

Am einfachsten sind die Multiplikationsgesetze der s_x, s_y, s_z so auszudrücken: die Größen is_x, is_y, is_z verhalten sich wie Quaternionen-Einheiten k_1, k_2, k_3. Damit bestätigen wir die unseren Betrachtungen zugrunde gelegte Annahme, daß es beim ruhenden Magnetelektron keine anderen meßbaren Größen gibt als die Impulskomponenten in den verschiedenen Richtungen: Jede durch beliebig viele Multiplikationen und Additionen aus s_x, s_y, s_z gebildete Größe kommt zurück auf die Gestalt

$$a_0 + a_1 i k_1 + a_2 i k_2 + a_3 i k_3 \tag{11}$$

mit reellen a_0 bis a_3, wenn sie hermitisch ist; sie bedeutet also immer die Impulskomponente in einer gewissen Richtung, multipliziert mit einer reellen Zahl und vermehrt um eine reelle Zahl.

Fragen wir endlich nach der Amplitude $\Phi^{\beta\bar\beta}_{\alpha\bar\alpha}$, wobei β, $\bar\beta$ die Impulskomponenten in den Richtungen z, $\bar z$ und die konjugierten α, $\bar\alpha$ die (geeignet normierten) Komponenten in den Richtungen x, $\bar x$ ($x \perp z$, $\bar x \perp \bar z$) sind, so sind die vier Werte von $\Phi^{\beta\bar\beta}_{\alpha\bar\alpha}$, wie bei Pauli gezeigt ist, die vier Caley-

Kleinschen Parameter der Drehung vom Achsensystem x, y, z zu $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; damit ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten für die Werte $\pm \frac{1}{2}$ von $\bar{\beta}$ bei vorgegebenem Werte $\pm \frac{1}{2}$ von β als

$$\left.\begin{aligned} \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad \sin^2 \frac{\theta}{2}, \\ \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad \cos^2 \frac{\theta}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wenn θ der Winkel zwischen z und $\bar{z}$ ist.

Herrn Prof. N. Bohr bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für viele anregende Unterhaltungen. Dem International Education Board habe ich zu danken für die Ermöglichung eines Aufenthalts in Kopenhagen.

Über den Nachweis der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischen Dissoziationsprozessen.

Von T. R. Hogness[1] und J. Franck.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Mai 1927.)

Bei einer in einem Elementarakt stattfindenden photochemischen Dissoziation eines Moleküls muß der Betrag $h\nu - D$ in Translationsenergie der sich trennenden Teilstücke des Moleküls umgesetzt werden. Mit ν wird dabei die Frequenz des eingestrahlten Lichtes und mit D die für den betreffenden Dissoziationsakt aufzuwendende Arbeit bezeichnet. Diese Beziehung wird für eine photochemische Zerlegung von Jodnatrium in ein Jodatom und ein angeregtes Natriumatom experimentell durch Dopplereffektbeobachtungen bestätigt.

Eine Bandenkonvergenzstelle steht nach den bisher ausgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen mit einem Dissoziationsprozeß des absorbierenden Moleküls in einem analogen Zusammenhang, wie eine Konvergenzstelle einer Linienserie mit einem Ionisationsprozeß des absorbierenden Atoms. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in der Nähe der atomaren Seriengrenze durch ganz andere Gesetzmäßigkeiten geregelt wird, als diejenige in der Umgebung einer Bandenkonvergenzstelle; ferner sind auch die Zerfallsprodukte des Moleküls je nach der Art der Bandenkonvergenz verschieden, im Gegensatz zur Ionisation, bei der immer ein Elektron abgespalten wird. Diese Unterschiede beziehen sich jedoch nicht auf diejenige Gesetzmäßigkeit, die die Relativenergie der Dissoziationsprodukte in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes regelt. Man wird daher aus der $h\nu$-Beziehung schließen müssen, daß die Dissoziationspartner sich mit einer kinetischen Relativenergie voneinander trennen, deren Betrag sich aus der Formel

$$T_r = h\nu - h\nu_c$$

berechnet, wobei ν die Frequenz des eingestrahlten Lichtes und ν_c die Frequenz der Konvergenzstelle bedeutet. Die folgende Arbeit bringt einen experimentellen Beweis für die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit und somit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Deutung der Bandenkonvergenzstellen. Es wird gezeigt, daß bei primären photochemischen Dissoziationen die Teilstücke des Moleküls sich mit einer Geschwindigkeit trennen, die systematisch mit der Differenz $h\nu - h\nu_c$ anwächst.

[1] International Education Board Fellow.

Da zur Messung der Geschwindigkeit von Atomen oder Molekülen der optische Dopplereffekt besonders bequem ist, wurde eine photochemische Dissoziation benutzt, bei der eines der Atome, in welche das Molekül zerfällt, sich in einem passenden Anregungszustand befindet. Das von diesem Atom ausgesandte Licht muß dann einen entsprechenden Dopplereffekt zeigen. Diesen Bedingungen genügt besonders gut die Dissoziation der Alkalihalogenide, die bei Bestrahlung mit Licht eines geeigneten Wellenlängenbereiches normale Halogenatome und Natriumatome im $2p_2^1$-Zustand liefert, die die D-Linien aussenden. Diese Art der Anregung der D-Linienfluoreszenz wurde von Terenin[1] gefunden, von Kondratjew[2] als Dissoziation in einem Elementarakt erwiesen, während das entsprechende kontinuierliche Absorptionsspektrum von Franck, Kuhn und Rollefson[3] näher untersucht wurde. Es ergab sich z. B., daß beim Übergang vom Elektronenzustand des nicht angeregten Jodnatriummoleküls zu demjenigen, das bei der Dissoziation zu einem normalen Jodatom und einem Natriumatom im $2p_2^1$-Zustand führt, die chemische Bindung so stark gelockert wird, daß immer ein Zerfall eintritt. Man beobachtet daher im Absorptionsspektrum nicht ein Bandensystem, das nach Erreichen einer Konvergenzstelle in ein Kontinuum übergeht, sondern das kontinuierliche Spektrum tritt allein auf. Seine langwellige Grenze liegt bei nicht zu hohen Drucken noch etwas nach Ultraviolett verschoben gegenüber der Frequenz, die man für die Konvergenzstelle berechnen kann. Danach ist zu erwarten, daß schon die längste Wellenlänge, deren Einstrahlung im Jodnatriumdampf noch die D-Linienemission bewirkt, eine Trennung der Dissoziationspartner mit einer gewissen Relativenergie verursacht. Dieses Licht hat, wie man aus Beobachtungen von Terenin über die Fluoreszenz und von Franck, Kuhn und Rollefson aus dem Absorptionsspektrum entnehmen kann, eine Wellenlänge von etwa 2450 Å. Hierbei ist also $h\nu_{2450} > = D_{NaCl} + A_{Na}$, wobei D_{NaJ} die Dissoziationsenergie eines NaJ-Moleküls in normale Atome und A_{Na} die Anregungsenergie des $2p$-Zustands des Natriumatoms bedeutet. Über die Ausdehnung des zu dem geschilderten Elektronenübergang gehörenden kontinuierlichen Spektrums nach kurzen Wellenlängen hin ist bisher nur bekannt, daß sie sich über mehrere 100 Å, schätzungsweise bis 1900 Å hin erstreckt. Bei dieser Sachlage bestand

---

[1] A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.
[2] V. Kondratjew, ebenda **39**, 191, 1926.
[3] J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

die Lösung der Aufgabe einfach in der Beobachtung des Dopplereffekts der D-Linien, die durch Bestrahlung von NaJ-Dampf mit Licht, dessen Wellenlänge in das Gebiet zwischen 2450 und etwa 1900 Å fällt, als Fluoreszenzlicht angeregt werden. Da die Energie $T_r = h\nu - h\nu_c$ nach dem Impulssatz zwischen dem Natriumatom und dem Jodatom aufgeteilt wird, sind Geschwindigkeiten des angeregten Natriumatoms zu erwarten, die wesentlich größer als diejenigen der Temperaturbewegung sind. Zum Beispiel würde man für eine Anregung mit $\lambda = 2000$ Å eine Geschwindigkeit der angeregten Natriumatome von $2{,}9 \cdot 10^5$ cm/sec berechnen, während bei einer Versuchstemperatur von etwa 650° C die mittlere thermische Geschwindigkeit von Natriumatomen $8 \cdot 10^4$ cm/sec beträgt. Da überdies bei monochromatischer Bestrahlung einheitliche Geschwindigkeiten entstehen, denen sich die Maxwellsche Verteilung der Temperaturgeschwindigkeit überlagert, so ist eine anomale Linienform zu erwarten. Beide Effekte, Größe der Geschwindigkeit und anomale Linienform müssen sich durch eine anomale Absorption der auf die geschilderte Weise angeregten D-Lichtemission von unangeregtem Natriumdampf bemerkbar machen. Die zum Nachweis dieser Tatsache dienende Versuchsanordnung war folgende:

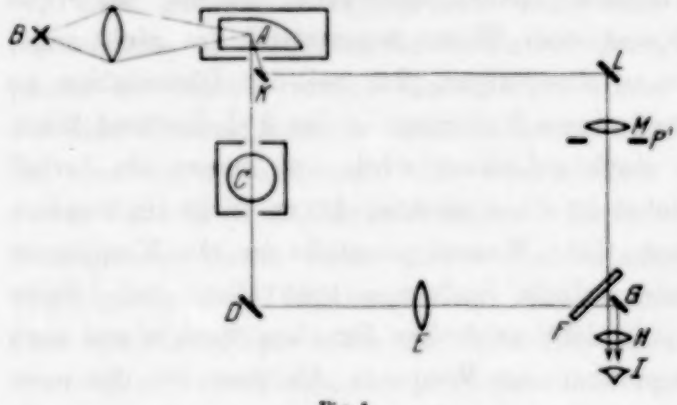


Fig. 1.

Ein Rohr A aus durchsichtigem Quarz, das auf einer Seite mit einer plangeschliffenen Quarzplatte abgeschlossen war, enthielt festes Jodnatrium und war im übrigen gut ausgepumpt. Ein genügender Dampfdruck des Jodnatriums wurde durch Erhitzen in einem elektrischen Ofen erzielt. Meistens wurde eine Temperatur von 650° C gewählt. Die Anregung der D-Linienfluoreszenz geschah durch das ultraviolette Licht eines starken Funkens B, der ungefähr ein Kilowatt Energie aufnahm. Die D-Linienfluoreszenz war dabei so stark, daß sie selbst bei hellem Tageslicht sehr gut beobachtbar war. Die Untersuchung auf Dopplerverbreiterung der D-Linienfluoreszenz wurde durchgeführt, indem man feststellte, wie stark das D-Licht von einem Absorptionsrohr C, das Natriumdampf von einem Sättigungsdruck entsprechend 200 bis 300° C enthielt, absorbiert wurde. Zur Messung der Stärke der Absorption diente

die in Fig. 1 angegebene Photometeranordnung. Das vom Fluoreszenzlicht ausgesandte Licht ging einmal durch das Absorptionsrohr *C*, über die Spiegel *D* und *G* durch die Linse *E* und das Okular *H* in das Auge des Beobachters, während ein abgezweigter Teil des Primärlichtes über die Spiegel *K* und *L* durch die Linse *M* und die Irisblende *P* in das Auge gelangte. Man erhält so zwei beleuchtete Felder, die mit einer scharfen Trennungslinie aneinander grenzen. Mit *F* ist in der Figur ein Farbfilter aus Naphthol-Orange bezeichnet. Es diente dazu, das blaue und grüne sichtbare Licht des Funkens auszuschalten. Die Messung der Lichtschwächung des Fluoreszenzlichtes beim Durchgang durch das Absorptionsrohr *C* wurde durchgeführt, indem das Vergleichslicht durch Verstellen der Irisblende auf die gleiche Intensität abgeschwächt wurde. Um die durch die Verkleinerung der Blende bewirkte Abschwächung berechnen zu können, ist es naturgemäß notwendig, dafür zu sorgen, daß das Bild, das durch das Okular *H* entworfen wird, auch bei der weitesten Öffnung der Irisblende kleiner ist, als die Pupille des Auges. Bei Einhaltung dieser Bedingung ließ sich die relative Photometrierung sehr genau durchführen. Um festzustellen, daß der Dopplereffekt der *D*-Linienfluoreszenz mit wachsendem Abstand der anregenden Linien von der Konvergenzgrenze zunimmt, bzw. die Absorption im Rohr *C* abnimmt, wurde die Fluoreszenz mit drei verschiedenen Metallelektroden der Funkenstrecke angeregt. Es wurden Zink-, Cadmium- und Silberelektroden verwandt. Der Zinkfunken besitzt in dem in Frage kommenden Gebiet zwischen der Anregungsgrenze bei 2450 Å und der Durchsichtigkeitsgrenze des Quarzes im kurzwelligen Ultraviolett eine starke Gruppe von Linien zwischen 2139 und 2026 Å, die allein für die Anregung wesentlich sind. Beim Cadmium kommt nur eine Gruppe zwischen 2923 und 2144 in Betracht, während von den Linien des Silberspektrums praktisch nur eine Gruppe von Linien von großer Intensität mit Wellenlängen 2450 anregen. Folglich sollte die mit dem Licht des Silberfunkens angeregte *D*-Linienfluoreszenz stark absorbierbar sein, während das Licht des Cadmiumfunkens mit einer erregenden Frequenz, die etwa 200 Å kürzer ist als die Anregungsgrenze und das des Zinkfunkens, das 350 bis 400 Å kurzwelliger ist, einen starken Dopplereffekt und daher schwache Absorbierbarkeit ergeben müssen. Die Messungen bestätigten die Erwartungen vollkommen. Als ein Beispiel erwähnen wir, daß bei einem gegebenen Dampfdruck des Natriums im Absorptionsrohr die Fluoreszenz bei Anregung mit dem Silberfunken zu 80 %, mit dem Cadmiumfunken zu 76 % und mit dem Zinkfunken zu 50 % absorbiert wurde.

Wie oben erwähnt, ist es bei dieser Art der Anregung der *D*-Linien nicht zu erwarten, daß man die übliche Form der Emissionskurve erhält. Infolgedessen hat eine Berechnung der Halbwertsbreite aus dem Dopplereffekt keine präzise Bedeutung. Rechnen wir uns, um einen groben Vergleich ausführen zu können, aus der Lage der anregenden Linien die Geschwindigkeit der Atome und aus dieser, indem wir sie wie eine Maxwellsche mittlere Geschwindigkeitsverteilung behandeln, Werte der Halbwertsbreite aus, so erhalten wir für die Anregung mit dem Licht des Zinkfunkens eine Dopplerbreite von 0,1 Å. Aus der Temperaturbewegung der Natriumatome gleicher Temperatur berechnet sich dagegen eine Dopplerbreite von nur 0,03 Å.

Die große Intensität der Fluoreszenzemission machte eine Untersuchung der anomalen Form der Linien am Stufengitter leicht möglich. Eine quantitative Ausmessung der Linienform hatte jedoch keinen Sinn, da die Anregung nicht streng monochromatisch war. Auch die quantitative Auswertung der Absorptionsmessungen in der Form, wie sie neuerdings von Hasche, Polanyi und Vogt[1] benutzt worden ist, hatte für unser Problem aus dem gleichen Grunde wenig Zweck. Der Dopplereffekt würde nur bei monochromatischer Anregung genauere Werte der Dissoziationsarbeit des Natriummoleküls berechnen lassen, als sie aus thermischen Daten schon vorliegen. Andererseits haben Versuche, mit monochromatischer Anregung eine genügend intensive Fluoreszenz zu erhalten, bisher nicht zum Ziel geführt.

Es wurde ferner untersucht, ob bei Anregung mit polarisiertem Licht ein gerichteter Dopplereffekt zu beobachten ist, jedoch ergaben auch diese Versuche vorläufig kein Resultat, da die Lichtintensität bei Einschaltung der Polarisationsoptik zu gering wurde.

Als Resultat bleibt daher der qualitative, aber völlig sichere Nachweis der systematischen Abhängigkeit der Geschwindigkeit, mit der ein angeregtes Natriumaton sich vom Jodatom trennt, von der Wellenlänge des Lichtes, mit der man die photochemische Dissoziation vornimmt. Hierdurch ist die oben erwähnte Analogie zwischen Bandenkonvergenz und photochemischer Dissoziation in einem Elementarakt mit Atomserienkonvergenz und Ionisation auch in bezug auf den Umsatz von Lichtenergie in Translationsenergie sichergestellt.

Zum Schluß sei es erlaubt, noch mit ein paar Worten darauf hin zuweisen, daß die kinetische Relativenergie der Dissoziationspartner auf

---

[1] R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

den Ablauf von photochemischen Reaktionen einen Einfluß haben kann. Wir erwähnen als Beispiel für solche Möglichkeiten die photochemische Chlorwasserstoffbildung aus besonders trockenem Chlorknallgas, die neuerdings von Coehn und seinen Schülern[1] mit so interessanten Ergebnissen untersucht worden ist. Es zeigte sich, daß das gesamte sichtbare Licht unter diesen Bedingungen keine Chlorwasserstoffbildung ergibt, während Licht der Wellenlänge unterhalb 3000 Å eine Ausbeute von Chlorwasserstoff ergibt, die etwa dem photochemischen Äquivalentgesetz entspricht. Machen wir die bisher noch nicht bewiesene Annahme, daß die gesamte Absorption im Sichtbaren und Ultravioletten bis unterhalb 3000 Å einem einzigen Bandensystem mit anschließendem Kontinuum zukommt, so kann der Unterschied der Einwirkung zwischen ultraviolettem und sichtbarem Licht nur in der verschiedenen Translationsenergie liegen, mit der ein normales bzw. ein metastabiles angeregtes Chloratom auf ein Wasserstoffmolekül auftrifft. Nach Untersuchungen von Kuhn[2] liegt die Bandenkonvergenzstelle beim Chlor schon im blauen Spektralgebiet, so daß das ganze in Frage kommende Spektrum unter der obigen Annahme ein Kontinuum sein würde. Eine Untersuchung des Absorptionsspektrums des Chlors bis ins Ultraviolett hinein ist daher von Interesse, um zu entscheiden, ob diese Möglichkeit vorliegt, oder ob in der Gegend unterhalb 3000 Å schon ein neues Bandensystem beginnt. Im letzteren Falle würde nicht die kinetische Energie der Chloratome, sondern der höhere Anregungszustand des Chlors für das Einsetzen der photochemischen Reaktion verantwortlich sein.

Dem International Education Board haben wir für die Möglichkeit der Zusammenarbeit besten Dank zu sagen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Mai 1927.

---

[1] A. Coehn und G. Jung, ZS. f. phys. Chem. **110**, 705, 1925.

[2] H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926. A. Coehn und G. Heymer, Naturwissensch. **14**, 299, 1926. G. Heymer, Dissertation 1927.

Polarisierbarkeit der Atomkerne und Ursprung der γ-Strahlen.

Von **W. Kuhn** in Zürich.

(Eingegangen am 25. Mai 1927.)

Es wird die Vorstellung der Polarisierbarkeit der Atomkerne mit der Existenz der γ-Strahlspektren in Beziehung gebracht. Durch eine Betrachtung der Größenordnung der vorkommenden γ-Strahlfrequenzen und der Polarisierbarkeiten wird wahrscheinlich gemacht, daß die Partikeln, welche zur Erzeugung der γ-Spektren Anlaß geben, H- oder He-Kerne sein werden und nicht etwa die im Kern gebundenen Elektronen.

Es ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] eine Überlegung angegeben worden, welche es nahe legt, zu erwarten, daß die Atomkerne für gewisse Frequenzen im γ-Strahlgebiet eine selektive Absorption aufweisen werden. Es wurde dabei die Frage aufgeworfen und offen gelassen, ob die Partikel, die bei der Erzeugung der γ-Strahlen wesentlich beteiligt sind, etwa He-Teilchen seien oder Elektronen. Die Frage ist auch praktisch von einiger Bedeutung, indem die Nachweisbarkeit des genannten Effektes verhältnismäßig leicht sein dürfte, falls die γ-Strahlung durch im Kern gebundene Elektronen erzeugt wird. Im folgenden soll nun, unter Zuziehung des Erscheinungsgebietes der Ablenkbarkeit von α-Strahlen, eine Abschätzung gegeben werden, wonach die γ-Emission nicht durch Elektronen, sondern durch He- oder H-Kerne erzeugt würde.

Es sind namentlich von Debye und Hardmeier[2] Berechnungen ausgeführt worden über die Ablenkbarkeit von α-Teilchen durch leichte Atome. Die Versuchsergebnisse lassen sich danach so deuten, daß den Atomkernen eine gewisse Polarisierbarkeit α zukommt, daß sie also unter der Wirkung einer äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ ein elektrisches Moment ($\mathfrak{m} = \alpha\mathfrak{E}$) annehmen. Der Zahlenwert der Polarisierbarkeit ergibt sich von der Größenordnung 10^{-36}. Man kann nun versuchen, diese Polarisierbarkeit mit der oben besprochenen Fähigkeit zur Resonanz in Beziehung zu bringen. Beide Annahmen gehen ja aus der Vorstellung nicht absolut fest gebundener Ladungen hervor. Man wird versuchen, die Verschiebung x, welche eine solche Ladung unter der Einwirkung

---

[1] W. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 56, 1927.

[2] P. Debye und W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926; W. Hardmeier, ebenda **28**, 181, 1927; vgl. auch H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 509, 1924.

einer Kraft $\mathfrak{E}$ erfährt, zu berechnen auf Grund des Ansatzes (quasi-elastisch gebundene Partikel):

$$m\ddot{x} + 4\pi^2 \nu_0^2 m x = \mathfrak{E} e. \tag{1}$$

Wahrscheinlich wird an dieser Formel auch im Falle der Beeinflussung des Atomkerns durch beliebig geartete äußere Felder noch einiges richtig bleiben. Die Annahmen, die man zu machen hat, um diese Beziehung zu erhalten, gehen ja über die Annahmen von Debye und Hardmeier nur insofern hinaus, als für die im Kern erfolgenden Bewegungen noch das Trägheitsgesetz in Anspruch genommen wird. Für den Fall eines Wechselfeldes von der Frequenz ν würde man also für α in bekannter Weise erhalten:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e^2}{m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \tag{2}$$

und für den Fall $\nu \ll \nu_0$ könnte man aus der beobachteten Polarisierbarkeit in einfacher Weise die Größe $\frac{e^2}{m}$ für die im Kern bewegliche Partikel erhalten:

$$\frac{e^2}{m} = 4\pi^2 \nu_0^2 \alpha. \tag{3}$$

Nun zeigt eine Zusammenstellung über gegenwärtig bekannte γ-Strahlen[1], daß die meisten Wellenlängen zwischen 0,01 und 0,5 Å liegen. Wir werden die Annahme machen, daß dies auch für die leichten Atome noch der Fall sei; die Energie, die notwendig ist, um z. B. einen N- oder Al-Kern merklich zu beeinflussen, ist ja von derselben Größenordnung wie die Energie, die bei spontanen radioaktiven Prozessen auch vorkommt.

Indem wir eine Absorptionswellenlänge von etwa 0,03 Å zugrunde legen, können wir somit einen ungefähren Wert von ν_0 in die Gleichung (1) einsetzen und wir werden versuchen, unter Benutzung des beobachteten Wertes von α einen Aufschluß über die Größe $\frac{e^2}{m}$ der emittierenden bzw. absorbierenden Partikel zu erhalten.

Zunächst zeigt es sich allerdings, daß die Voraussetzungen für eine Berechnung von α gemäß (3) im Falle der Ablenkung von α-Partikeln durch die Atomkerne nicht erfüllt sind[2].

---

[1] Vgl. z. B. L. Meitner, Handb. d. Phys. XXII, S. 141.

[2] Ich bin auf diesen Punkt in freundlicher Weise durch Prof. Dr. Lise Meitner aufmerksam gemacht worden.

Die reziproke Zeitdauer der in Frage stehenden Stöße (etwa $10^{21}\,\mathrm{sec.}^{-1}$) ist nämlich größer als die angenommene Eigenfrequenz der schwingenden Teilchen ($\nu_0 = 10^{20}$). Es ist deshalb nicht möglich, die Polarisierbarkeit einfach aus (2) zu berechnen, indem etwa ν gegen ν_0 vernachlässigt wird. Man hat vielmehr auf Grund von (1) die Verschiebung zu berechnen, welche dem elastisch gebundenen Teilchen während des Herannahens der α-Partikel erteilt wird. Es sind ähnliche Betrachtungen von Bohr[1] bei der Berechnung der Bremswirkung von Atomen für α-Strahlen (durch äußere Elektronen) angewendet worden. Eine Überschlagsbetrachtung ergibt etwa das Folgende:

Wenn wir eine α-Partikel mit der Anfangsgeschwindigkeit $v = 1{,}4 \cdot 10^9\,\mathrm{cm/sec.}$ gegen einen Atomkern von Mg ($Z = 12$) loslassen, so wird er im Maximum auf eine Entfernung $r_0 = 0{,}8 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm}$ an den Kern herankommen können. Die scheinbare Polarisierbarkeit α', das heißt, das erreichte elektrische Moment dividiert durch die gerade vorhandene Feldstärke würde unter der Annahme, daß das α-Teilchen sich ohne Geschwindigkeitsverlust bis nach r_0 hinanbewegt, beim Umkehrpunkte des Teilchens gleich

$$\alpha' = \left(\frac{\mathfrak{m}}{\mathfrak{E}}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{2\pi\nu_0 m}\int_0^\infty \frac{\sin 2\pi\nu_0 t}{(1+\nu t)^2}\,dt, \tag{4}$$

wo ν für $\frac{v}{r_0}$ gesetzt ist, was in unserem Falle etwa gleich $1{,}8 \cdot 10^{21}$ ist. In Wirklichkeit hat sich die Geschwindigkeit der α-Partikel bei der Annäherung an den Kern verringert. Um die Strecke $2r_0$ bis r_0 zurückzulegen, wird etwa 2,4 mal so viel Zeit gebraucht, als dem Ansatz einer gleichförmigen Geschwindigkeit entspricht. Wenn man dies berücksichtigt, wird α' etwa gleich $\frac{e^2}{m}\cdot\frac{1{,}5}{\nu^2}$ $\left(\text{im andern Falle etwa gleich } \frac{e^2}{m}\cdot\frac{0{,}8}{\nu^2}\right)$. Man erhält also

$$\frac{e^2}{m} = 9 \cdot 10^5,$$

wenn die beobachtete Polarisierbarkeit gleich $\alpha' = 0{,}4 \cdot 10^{-36}$ gesetzt wird. Es ist dabei außerdem noch nicht berücksichtigt, daß beim Zurückgehen der α-Partikel das im Atomkern erzeugte Moment nicht sofort abnimmt, sondern im Gegenteil $\left(\text{da } \frac{v}{r_0} > \nu_0 \text{ ist}\right)$ infolge der Trägheit eine Zeitlang noch zunimmt. Die Zusatzkraft zur Coulombschen

[1] N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 12, 1913.

Feldstärke, welche von der Polarisierbarkeit herrührt, ist darum für einen Teil der Bahn proportional $\frac{1}{r^3}$, nicht proportional $\frac{1}{r^5}$ und dieser Unterschied dürfte eine weitgehende Steigerung des Effektivwertes von α' und damit eine empfindliche Herabsetzung für den hier berechneten Wert von $\frac{e^2}{m}$ zur Folge haben. Wir gelangen also zum Ergebnis, daß $\frac{e^2}{m}$ für die in leichten Atomen beweglichen Partikel von der Größenordnung 10^5 sein dürfte. Für einen einfach geladenen Wasserstoffkern oder ein doppelt geladenes He-Teilchen ist nun $\frac{e^2}{m} = 1{,}3 \cdot 10^5$, während im Falle eines Elektrons die entsprechende Größe gleich $2{,}5 \cdot 10^8$ wäre.

Indem man die Größe von ν_0 in den obigen Beziehungen variieren läßt, erkennt man nun sofort:

Wenn die Wellenlänge einer eventuellen γ-Strahlung von Al usw. auch nur annähernd im Bereiche der bisher bekannten γ-Strahlen liegt, so ist es wahrscheinlich, daß diese Strahlen von H-Kernen oder He-Teilchen, nicht von im Kern gebundenen Elektronen emittiert und absorbiert werden[1]. Wenn man die beobachtete Polarisierbarkeit durch eine Beweglichkeit der Elektronen erklären wollte, so müßte man ihnen Eigenfrequenzen beilegen, die aus (3) zu berechnen wären. Es ist interessant, daß diese Schwingungsfrequenzen etwa 10mal größer wären als die der härtesten bisher bekannten γ-Strahlen ($\nu = 5 \cdot 10^{20}$), und daß solche Frequenzen viel größer wären als die Eigenfrequenz (De Broglie-Welle), welche dem Elektron gemäß der Beziehung $\nu = \frac{mc^2}{h}$ $(= 1{,}2 \cdot 10^{20})$ zukommt. Dieses läßt erwarten, daß solche Betrachtungen, wie sie hier angestellt worden sind, nicht auf das Verhalten der Elektronen im Atomkern angewendet werden sollen, daß diesen beim Kernaufbau eine besondere Rolle zukommt, die aber nicht in direkter Weise mit der Existenz der γ-Strahlspektren verknüpft ist.

Zürich, Phys.-chem. Institut d. Universität.

[1] In einer Fußnote der vorangehenden Arbeit (l. c. S. 63) ist eine astrophysikalische Anwendung versucht worden. (Einfluß der Temperaturstrahlung auf die Geschwindigkeit subatomarer Prozesse im Innern von Fixsternen.) Nach dem damals und jetzt Gesagten ist klar, daß die dort zugrunde gelegten Übergangswahrscheinlichkeiten 10^3mal zu hoch angesetzt sind, daß aber die Reduktion das Resultat jener Betrachtung qualitativ nicht verändert.

Über den inner- und zwischenkristallinen Bruchvorgang in Systemen aus großen Kristallen von Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sowie über dabei erfolgende Kristallisationen.

Von **F. Sauerwald** und **G. Elsner.**

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927.)

An Systemen aus großen Kristallen wird nachgewiesen, daß eine allgemeine Gesetzmäßigkeit nicht besteht, derzufolge Bruchvorgänge bei höheren Temperaturen zwischenkristallin, bei niedrigeren Temperaturen innerkristallin verlaufen sollten. Der zwischenkristalline Bruch bei Messing und Kupfer dürfte in hohem Maße mit besonderen Faktoren im Kristallaufbau zusammenhängen. — Die Beobachtung spontaner Kristallisation bei Warmverformung bestätigte die frühere Auffassung über diesen Vorgang.

Für die Gesamtfestigkeit eines Kristallitenkonglomerats sind maßgebend die innerkristallinen und die zwischenkristallinen Bindungen. Über die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses dieser beiden Faktoren findet man häufig ohne weitere Einschränkungen die allgemeine Aussage angegeben, daß der Gesamteffekt der innerkristallinen Bindungen bei Temperaturen wie etwa der Raumtemperatur[1] von dem der zwischenkristallinen Bindungen übertroffen werde, während bei höheren Temperaturen das Verhältnis umgekehrt sei, mit anderen Worten, der Bruch mehrkristalliner Aggregate erfolge bei den niedrigeren Temperaturen allgemein innerkristallin, bei höheren Temperaturen zwischenkristallin. Nur von einem Teil der Bearbeiter dieser Frage werden für höhere Temperaturen zwischen- und innerkristalliner Bruch als möglich angenommen, wobei über den Verlauf im einzelnen Falle die Geschwindigkeit der Beanspruchung als maßgebend angesehen wird. Die Allgemeinheit der oben genannten Aussage beruht nicht so sehr auf einem umfangreichen Tatsachenmaterial, als vielmehr auf dem zeitweilig großen Einfluß der besonders in der angelsächsischen Literatur ausgesprochenen Ansichten über die Natur der Korngrenzenschichten als mehr oder weniger vom kristallinen Zustand abweichender Masse. Während die Gültigkeit dieser Ansichten immer mehr auf ein ihnen zukommendes Maß eingeschränkt wird, wird aber besonders in bezug auf das genannte Problem der zwischen-

[1] Von der Natur der zwischen- und innerkristallinen Festigkeit unterhalb der Raumtemperatur bis zum absoluten Nullpunkt sowie von den Verhältnissen bei Wolfram und Molybdän, wo Besonderheiten vorliegen, soll in dieser Abhandlung ausdrücklich nicht die Rede sein.

kristallinen Festigkeit häufig nicht immer gleichzeitig die entsprechende Konsequenz gezogen.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung[1] ist es, demgegenüber neues Material über die Temperaturabhängigkeit des Bruchvorganges zu sammeln, und zwar unter Verhältnissen, wo die Beobachtung möglichst zweifelsfrei gestaltet werden kann. Dies ist der Fall, wenn man Aggregate von möglichst wenig großen, am besten nur zwei Kristallen verwendet. Der letztere extreme Fall konnte nicht immer zur Beobachtung herangezogen werden, da es bei Kupfer und Messing auf den eingeschlagenen Wegen nicht gelang, reine Zweikristallsysteme herzustellen, doch wurden in jedem Falle Aggregate von so großen und wenigen Kristalliten erzielt, daß am Bruchvorgang selbst tatsächlich wenig mehr als zwei, vielleicht vier bis sechs Kristallite beteiligt waren, also eine einwandfreie Beobachtung immer noch leicht möglich war, während eine solche an ausgesprochen polykristallinem Material — selbst unter Anwendung besonderer Hilfsmittel — gelegentlich zu Zweifeln Anlaß gibt. Naturgemäß erhebt sich bei diesem Vorgehen die neue Frage, wie der Bruchvorgang von der Korngröße abhängt.

Diese Zerreißversuche mit Zweikristallsystemen, die im Falle innerkristallinen Bruches automatisch auch die Temperaturabhängigkeit der betreffenden Festigkeitseigenschaften von Einkristallen lieferten, konnten und mußten nun noch in anderer Hinsicht ausgewertet werden. Wir haben in früheren Arbeiten[2] in polykristallinem Material spontane Kristallisationen, die bei Verformungen bei höheren Temperaturen — eben bei Warmverformungen, die wir zum Teil dadurch definierten — eintreten, aufgefunden und näher untersucht. Diese Kristallisationen konnten wir seinerzeit nur an dem Effekt einer Kornvergröberung in dem polykristallinen Material feststellen, da andere Veränderungen in demselben unter den Umständen der Warmverformung nur schwer zu ermitteln sind. An den jetzt vorliegenden Systemen aus wenig großen Kristallen war dagegen die Entstehung neuer — auch kleiner Kristallindividuen — unmittelbar bei der Warmverformung mit großer Sicherheit beobachtbar. Diese Beobachtungen waren natürlich auch für das Hauptproblem dieser Untersuchung direkt erforderlich, da Neukristallisationen während der

---

[1] Vgl. hierzu auch F. Sauerwald, Die Rolle dispersoid-chemischer Faktoren in der Metallurgie. Erscheint demnächst in Koll.-ZS.

[2] F. Sauerwald und K. Knehans, ZS. f. anorg. Chem. **140**, 229, 1924; ZS. f. Metallkde. **18**, 193, 1926; F. Sauerwald und H. Giersberg, Zentralbl. d. Hütten- und Walzwerke **30**, 501, 525, 1926.

Verformung auch die plastische Verformung und den Bruchvorgang wesentlich beeinflussen mußten.

Da alle die genannten Erscheinungen wesentlich von der Geschwindigkeit abhängen können, wurden die Zerreißversuche mit normaler Geschwindigkeit und mit schlagartiger Beanspruchung, einige statische Versuche auch mit sehr langer Versuchsdauer ausgeführt. Bei den Kristallisationen wurde auch noch der Einfluß der dem Zerreißversuch folgenden Abkühlungsperiode beobachtet, indem die Proben zum Teil abgeschreckt wurden, zum Teil an der Luft abkühlen konnten.

Insbesondere bei den Vorgängen der Verformung und beim Reißen ist mit dem Einfluß der Orientierung der Kristallite zu rechnen. Dieser konnte in der vorliegenden Arbeit noch nicht systematisch erfaßt werden in der Diskussion der Ergebnisse hat derselbe naturgemäß jedoch schon eine Rolle zu spielen.

Experimentelles.

1. Die Herstellung der Systeme mit großen Kristallen.

Als Herstellungsverfahren für die Systeme mit großen Kristallen wurde in allen Fällen das Rekristallisationsverfahren angewendet. Das Ausgangsmaterial waren Bleche von etwa 3 mm Stärke von Aluminium (technisches Walzprodukt), Kruppschem Weicheisen, Kupfer (Elektrolytkupfer), Messing mit etwa 72 % Cu (0,01 % Pb). Für die statischen Zerreißversuche wurden Proben von gewöhnlich 2 cm Breite und bei den einzelnen Materialien verschiedener (s. u.) Länge, bei Aluminium für eine Serie auch Stäbe mit Köpfen aus den Blechen ausgeschnitten. Für die Schlagzerreißversuche wurden nur Stäbe mit Köpfen verwendet, die in geeigneter Weise für die Einlagerung im Pendelhammer gebogen wurden.

Die Herstellung der gewünschten Zweikristallsysteme bei Aluminium erfolgte im wesentlichen nach den Carpenterschen Vorschriften[1]. Die Proben wurden 6 Stunden bei 550° C im H_2-Strom normalisiert, dann nach einer Dehnung von 1,6 bis 2,2 % je 4 Stunden bei 450, 475, 500, 525, 550 und 600° C geglüht. In den Proben waren dann gewöhnlich zwei bis drei große Kristalle enthalten.

Zu einer Erzeugung von entsprechenden Eisenkristallen hatten wir schon, bevor die Arbeit von Edwards und Pfeil[2] erschien, erhebliche Mühe aufgewandt, und zwar an Elektrolyteisen, welches sich

[1] Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 329, 1921.
[2] Journ. Iron Steel Inst. 1924, I, S. 129.

aber, da es offenbar vor dem Auswalzen nicht umgeschmolzen war, als sehr ungeeignet erwies. Wir verfuhren jetzt in Analogie zu den Vorschriften von Edwards und Pfeil so, daß wir 48 Stunden im H_2-Strom normalisierten und entkohlten, dann um 5 bis 6 % reckten und 100 Stunden bei 880° im H_2-Strom glühten. Die Proben bestanden dann gewöhnlich aus etwa drei bis vier Kristallen. Hierbei sei auf eine ganz interessante Beobachtung aufmerksam gemacht, die dann zu machen war, wenn bei der letzten Glühung die Temperatur der α—γ-Umwandlung überschritten war, nachdem schon große α-Kristalle entstanden waren. Es zeigte sich, daß die aus dem notwendigen Zerfall resultierenden α-Kristalle (und naturgemäß vorher die γ-Kristalle) gesetzmäßig zu dem vorher vorhandenen Einkristall orientiert zu sein pflegten, es waren lange Nadeln in der Erstreckung der Probe festzustellen.

Über die Herstellung großer Kupferkristalle durch Rekristallisation scheint nur eine Arbeit von Carpenter und Tamura[1] vorzuliegen, die uns jedoch erst nach Fertigstellung dieser Untersuchung zugänglich wurde. Dieselben wandten relativ niedrige Temperaturen an und erzielten Kristalle mit sehr viel Zwillingsbildungen. Wir erhielten sehr schlechte Resultate, wenn wir in H_2-Atmosphäre arbeiteten. Besser gelangen die Versuche in N_2-Atmosphäre. Wir normalisierten bei 600° 2 Stunden und glühten dann nach Dehnung um 3 bis 3,5 % bei 500° 5 Stunden, bei 600° 6 Stunden, bei 700° 7 Stunden, bei 800° 8 Stunden, bei 900° 9 Stunden, bei 1000° 10 Stunden, bei 1050° 15 Stunden, zusammen 60 Stunden Glühdauer. Es waren in den Kristalliten Zwillingsbildungen, aber nicht in störender Anzahl vorhanden, sonst entsprachen die Resultate annähernd denen bei Aluminium und Eisen.

Bei Messing, wo noch keinerlei positive Erfahrungen vorliegen, gelang uns wenigstens die Erzielung von Kristallsystemen mit Kristallen in einer Größe von etwa 1 qcm, die auch die ganze Blechstärke erfüllten. Wir fanden, daß vor allen Dingen verhängnisvoll für ein starkes Kristallwachstum ein zu starker Zn-Verdampfungsverlust ist, worauf auch Resultate von Andrew und Higgins[2] hindeuten. Wir arbeiteten in H_2-Atmosphäre, die Proben wurden in andere Messingbleche eingepackt, um die Verdampfung hintanzuhalten. Es wurde 2 Stunden bei 600° normalisiert, bei 450° 4 Stunden, bei 550° 5 Stunden, bei 650° 6 Stunden, bei 750° 7 Stunden, bei 850° 8 Stunden, bei 960° 10 Stunden, im ganzen 40 Stunden nach einer Dehnung um 1,5 bis 1,7 % geglüht.

[1] Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 28, 1926.
[2] Journ. Inst. Met. **28**, 185, 1922.

Um zu den großen Kristallen zu gelangen, mußte bei allen Metallen eine mehr oder weniger dicke, feinkörnigere Schicht abgebeizt werden.

2. Die Zerreißversuche.

Die statischen Zerreißversuche wurden mit einer Drahtzerreißmaschine ausgeführt, wobei die Proben in einem einmontierten Ofen steckten, dessen Raum beinahe völlig mit Asbestwolle verpackt war. Die Lötstelle des Thermoelements war in der Probemitte fest angebunden. Die Versuchsdauer betrug bei den normalen Versuchen 30 bis 50 Sekunden.

Die Schlagzerreißversuche wurden mit dem Pendelhammer (Charpy 75 mkg) so ausgeführt, daß die in einem nebenstehenden Ofen erhitzten Proben, die um ein durch die Erfahrung gegebenes Maß über die Schlagtemperatur überhitzt wurden, sehr schnell in die Haltevorrichtung des Hammers eingesetzt wurden und der letztere sofort gelöst wurde.

Alle Versuche wurden in Luft ausgeführt. Gebildete dünne Zunderschichten wurden wieder abgebeizt.

Ergebnisse.

Die Mitteilung der erhaltenen Festigkeitszahlen erfolgt in den Diagrammen, in die für jede Versuchstemperatur die gewöhnlich ermittelten zwei Einzelwerte eingezeichnet und durch Kurven verbunden sind, um den Streuungsbereich etwas zu charakterisieren; an einzelnen Punkten wurden auch mehr Versuche ausgeführt, bei Al bei jeder Temperatur vier Versuche. Die Zahlen für die Dehnung, besonders für die Gruppen der statischen und der dynamischen Versuche sind infolge der verschiedenen Meßlängen nicht vergleichbar. Die Dehnung wurde nach dem Ausgleichverfahren korrigiert. Die Resultate über den Bruchvorgang und die Kristallisation sind in der Tabelle 1 der Übersicht halber vereinigt.

Aluminium. Festigkeit, Schlagarbeit und Dehnung. Bei Al (Fig. 1 bis 3) liegen die einfachsten Verhältnisse vor. Festigkeit und Dehnung verhalten sich bei Temperatursteigerung invers, und zwar fällt die erstere ziemlich gleichmäßig mit der Temperatur. Bei den Schlagzerreißversuchen ist die Streuung erheblicher, doch ist ein entsprechender Verlauf im ganzen nicht zu verkennen. Die Meßlänge bei den Schlagzerreißversuchen war 55 bis 60 mm.

Der Bruchvorgang ist bei allen Temperaturen sowohl bei den statischen wie dynamischen Versuchen zweifellos innerkristallin.

Um den Einfluß der Geschwindigkeit noch besser zu erfassen, wurden beim Al noch statische Versuche mit besonders langer Dauer bis

zu 3 Stunden bei vorsichtiger stufenweiser Laststeigerung angestellt, es änderten sich dadurch die Resultate nicht. Diese Versuche wurden bei 500 und 630° ausgeführt. Ein bei 630° nach 3 Stunden zerrissener, polykristalliner Stab zeigte ebenfalls starke Einschnürung und keine Anzeichen zwischenkristallinen Bruches.

Kristallisationen bei Warmverformung waren beim langsamen Zerreißversuch auch bei den langdauernden Versuchen und nach langsamer

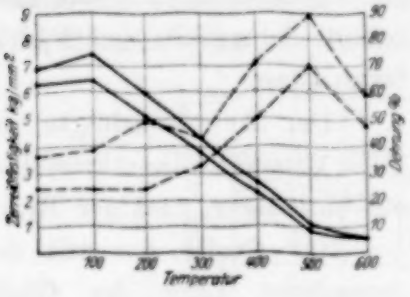


Fig. 1.
——— Festigkeit und
— — — Dehnung von Aluminium, Meßlänge 45 mm.

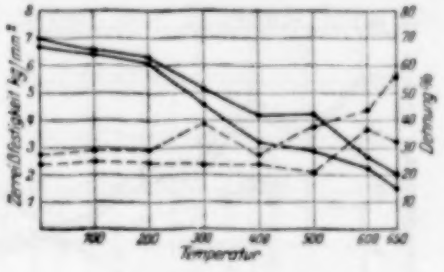


Fig. 2.
——— Festigkeit und
— — — Dehnung von Aluminium, Meßlänge von 115 mm.

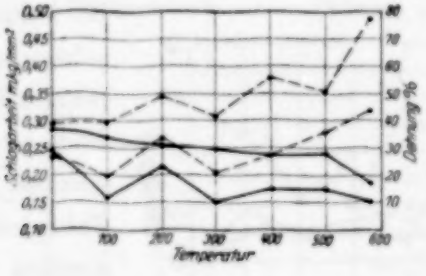


Fig. 3.
——— Schlagarbeit und — — — Dehnung von Aluminium.

sofortiger Abkühlung auf Raumtemperatur selbst bei den höchsten Temperaturen nicht zu bemerken. Nur wenn die Proben bei den höchsten Temperaturen einige Minuten im Ofen blieben, begann Kristallisation an der Bruchstelle. Die erstgenannten Proben kristallisierten erst beim Anlassen. Wichtig ist, daß beim dynamischen Versuch beim Schlagen bei 500 und 580° Neubildung kleiner Kristalle makroskopisch und mikroskopisch festzustellen war.

Eisen. Festigkeit, Schlagarbeit und Dehnung[1]. (Fig. 4 und 5.) Die Temperaturabhängigkeit der statischen Zugfestigkeit entspricht dem etwa zu erwartenden Verlauf einigermaßen, in sehr mangelhafter Weise

[1] Die Meßlängen bei den statischen Versuchen waren 90 und 45 mm, bei den dynamischen 35 bis 40 mm.

jedoch die der Dehnung, insofern das geringe Formänderungsvermögen im Blaubruchgebiet nicht zum Ausdruck kommt, eventuell sind einige der fraglichen Werte infolge besonderer Orientierung nicht im richtigen Sinne mit den anderen vergleichbar. Bei schlagartiger Beanspruchung sinkt die notwendige Brucharbeit zwischen 300 und 400° stark ab, ohne wieder wesentlich zuzunehmen. Die Dehnung erscheint nicht sehr beeinflußt. Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung, daß eine Fließgrenze bei Systemen aus wenigen Kristallen nicht mehr auftritt, wie das auch bereits Edwards und Pfeil[1] feststellten.

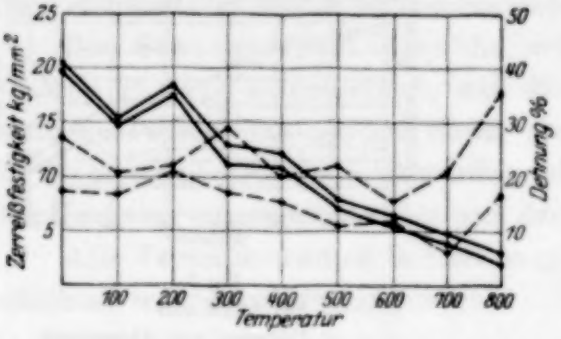


Fig. 4.
——— Festigkeit und — — — Dehnung von Eisen.

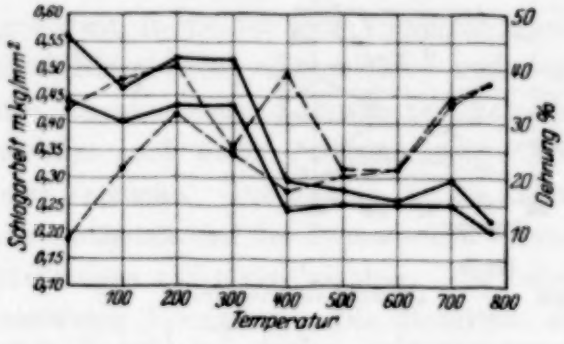


Fig. 5.
——— Schlagarbeit und — — — Dehnung von Eisen.

Der Bruch erfolgte bei allen Versuchen innerkristallin, ein auffälliger, zackiger Bruch bei 100° dürfte nur mit der besonderen Lage der Gleitebenen zu tun haben.

Kristallisationen waren bei keiner Verformung, bei keiner Temperatur zu beobachten und merkwürdigerweise rekristallisierten die Proben auch nicht beim Anlassen, ein Zeichen für die sehr erhebliche Fähigkeit des Eisens — besonders im einkristallinen Zustand — zur Kristallerholung.

Kupfer. Zugfestigkeit, Schlagarbeit und Dehnung[2] (Fig. 6 bis 8) lassen keine starken Besonderheiten erkennen. Die gewöhnlich bei Cu festgestellte geringe Dehnung von etwa 400 bis 500° an bis 700° kommt bei den statischen Versuchen ganz gut, bei den dynamischen kaum zur Geltung. Bemerkt muß noch werden, daß bei 300° der hohe Wert der Schlagarbeit nur mit einem Versuch belegt ist.

Der Bruchvorgang (Fig. 8) war bei allen Versuchen, wo nicht Kristallisation eintrat, mit Ausnahme einer Temperatur beim statischen

[1] Journ. Iron Steel Inst. 1925, II, S. 79.

[2] Die Meßlängen beim statischen Versuch waren 80 bis 90 mm, beim Schlagversuch 45 bis 55 mm.

Zerreißvorgang und gewissen Anrissen beim dynamischen Versuch innerkristallin. Bei 800° waren bei vier Versuchen zwei zwischenkristalline Brüche bei langsamer Beanspruchung festzustellen.

Kristallisationen (Fig. 8) traten beim statischen Versuch teilweise bei 800°, immer bei 900 und 1000° auf, und zwar bei langsamer Abkühlung und Abschreckung der Probe. Beim dynamischen Versuch waren solche bereits von 600° an festzustellen. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Temperaturen auch eine glatte örtliche Einschnürung ohne Krispelung eintrat, ein Beweis dafür — neben dem Ergebnis beim ab-

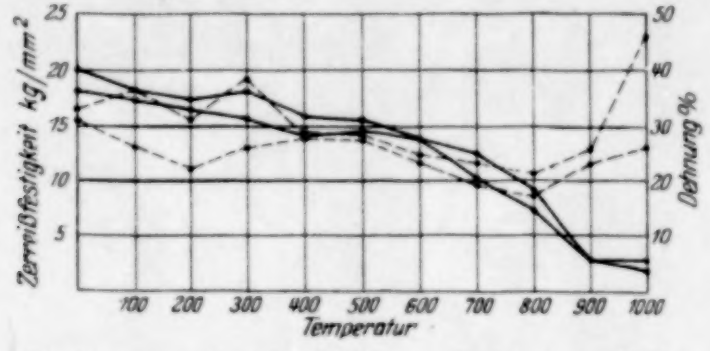


Fig. 6. ——— Festigkeit und - - - Dehnung von Kupfer.

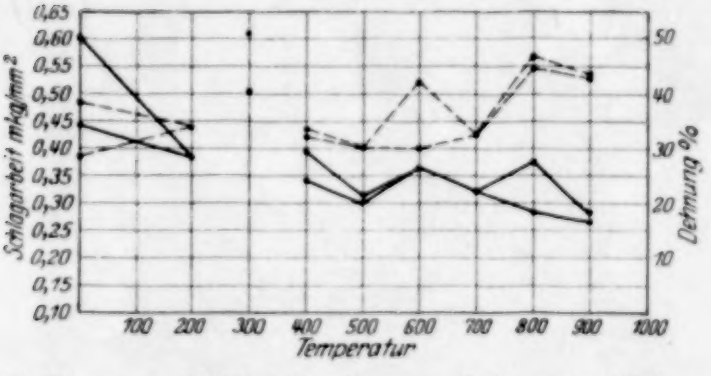


Fig. 7. ——— Schlagarbeit und - - - Dehnung von Kupfer.

geschreckten Stab —, daß die Kristallisationen schon während der Verformung vonstatten gehen.

Messing[1]. Zugfestigkeit, Schlagarbeit und Dehnung (Fig. 9 bis 11) weisen beim Messing einen sehr charakteristischen Verlauf auf. Beim statischen Versuch fallen Festigkeit und Dehnung zwischen 500 und 600° stark ab, beim dynamischen Versuch fällt die Schlagarbeit und Dehnung schon zwischen 300 und 400°, beide und die beim statischen

[1] Meßlänge beim statischen Versuch 120 mm, beim Schlagversuch 55 mm.

Versuch ermittelten Dehnungen steigen dann bei höheren Temperaturen wieder.

Der Bruchvorgang hängt mit den Festigkeitseigenschaften eng zusammen, insofern der Bruch beim statischen Versuch bei 600° deutlich, bei 500° teilweise, und beim dynamischen Versuch bei 400° zwischenkristallin

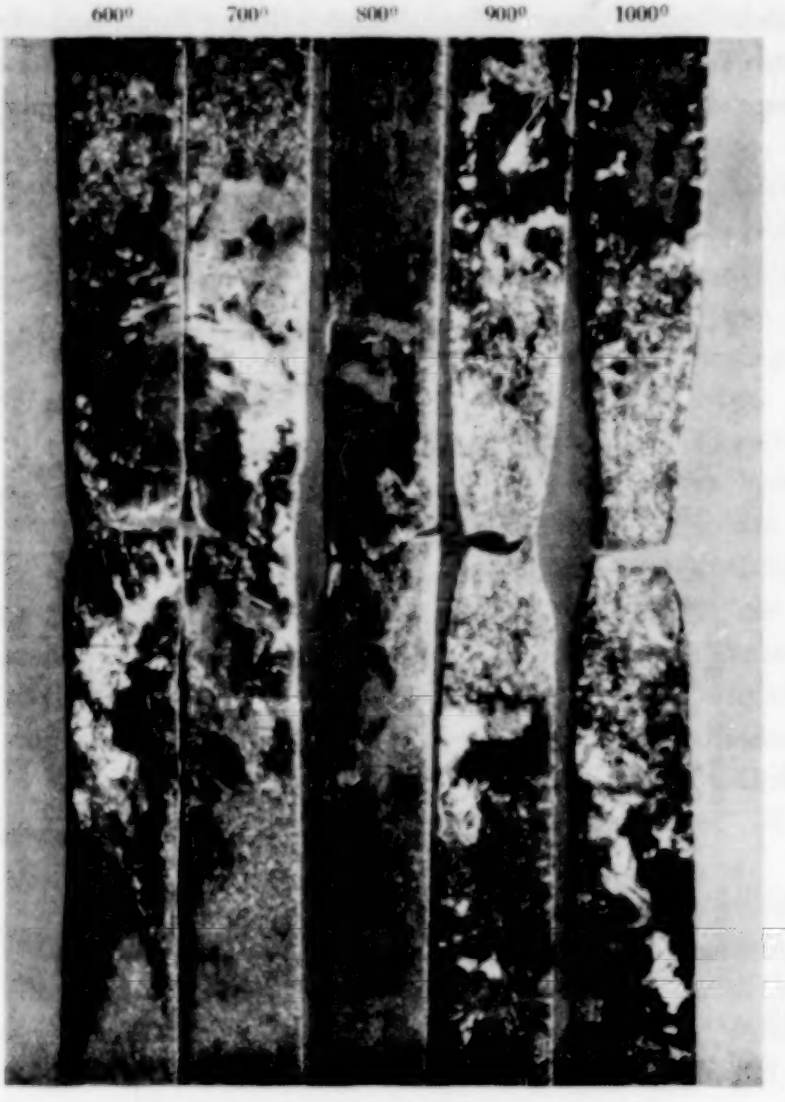


Fig. 8.
Bruchvorgange und Kristallisationen bei statischem Zerreißversuch von Kupfer. 0,65 nat. Gr.

wird. Er bleibt, wenn auch die Formänderungsfähigkeit der Kristallite dann wieder merklich zunimmt, im wesentlichen auch bis zu den höchsten Temperaturen so, da beim Messing Kristallisationen nicht so stark wie beim Kupfer auftraten und den Vorgang nicht verdecken.

Diese Kristallisationen beginnen deutlich beim statischen Versuch bei 800°, beim dynamischen Versuch bei derselben Temperatur.

Diskussion der Ergebnisse.

Als allgemeines Resultat unserer Beobachtungen muß hinsichtlich unseres Hauptproblems genannt werden, daß eine umfassende Gesetzmäßigkeit dergestalt, daß bei hohen Temperaturen zwischenkristalliner Bruch erfolgt, bei niedrigeren Temperaturen nicht, sicherlich nicht vorliegt. Auch die Einschränkung, daß bei hohen Temperaturen langsame Beanspruchung den zwischenkristallinen Bruch hervorrufe, während bei schnellerer Deformation der Bruch innerkristallin erfolge, stellt keine Übereinstimmung mit dem Tatsachenmaterial her (Al). Die Tatsachen sind viel komplizierter und infolgedessen kommt man auch nicht damit aus, wenn Korngrenzenbrüche auftreten, dieselben etwa allgemein mit einer mehr oder weniger vom regelmäßigen kristallinen Aufbau abweichenden Struktur der Korngrenzenmassen und einem unterkühlten Flüssigkeiten etwa analogen Verhalten derselben zu deuten. Sicherlich liegen, wenn Korngrenzenbruch auftritt, noch besondere Verhältnisse an den Korngrenzen oder im Inneren der Kristalle vor, und man wird umgekehrt vorläufig sagen müssen, daß, wenn solche Besonderheiten nicht vorliegen, bei regulinischen Körpern die Trennung immer im Kristall erfolgen wird. Hervorgehoben kann noch werden,

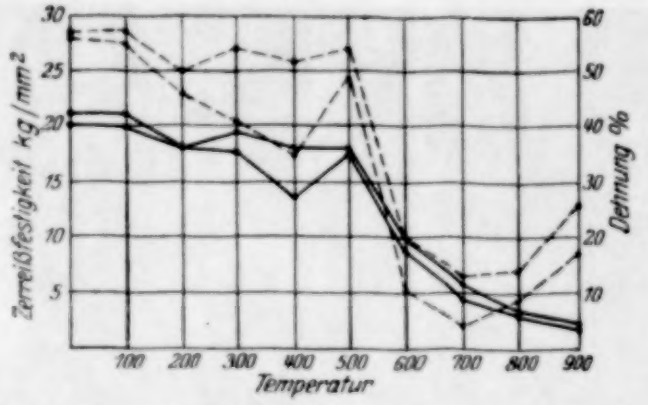


Fig. 9. ——— Festigkeit und — — — Dehnung von Messing.

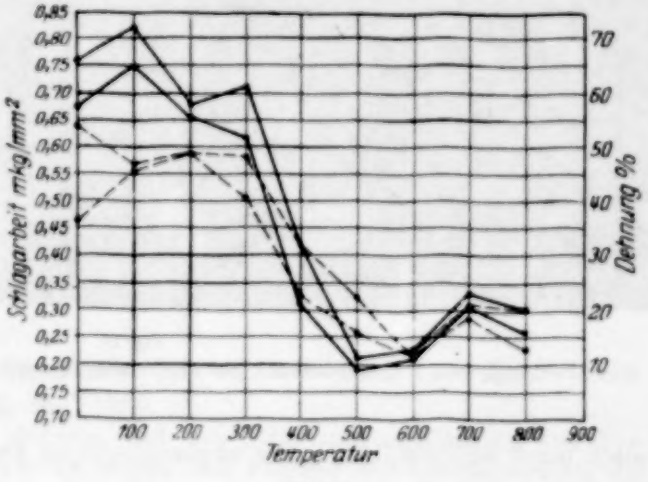


Fig. 10.
——— Schlagarbeit und — — — Dehnung von Messing.

daß „Sprödigkeit" durchaus nicht immer mit zwischenkristallinem Bruch zusammenzuhängen braucht. Die Blaubrüchigkeit des Eisens, wo dies sicher nicht der Fall ist, ist also z. B. anderer Natur als die Sprödigkeit des Messings, bei dem tatsächlich nun die Bereiche der Sprödigkeit weitgehend identisch mit denen des zwischenkristallinen Bruches sind.

Bei der Verformung bei hohen Temperaturen kommt in der Tatsache der spontanen Kristallisation ein ganz neues Moment in die Debatte; wenn diese Kristallisationen eintreten, so ist die Struktur

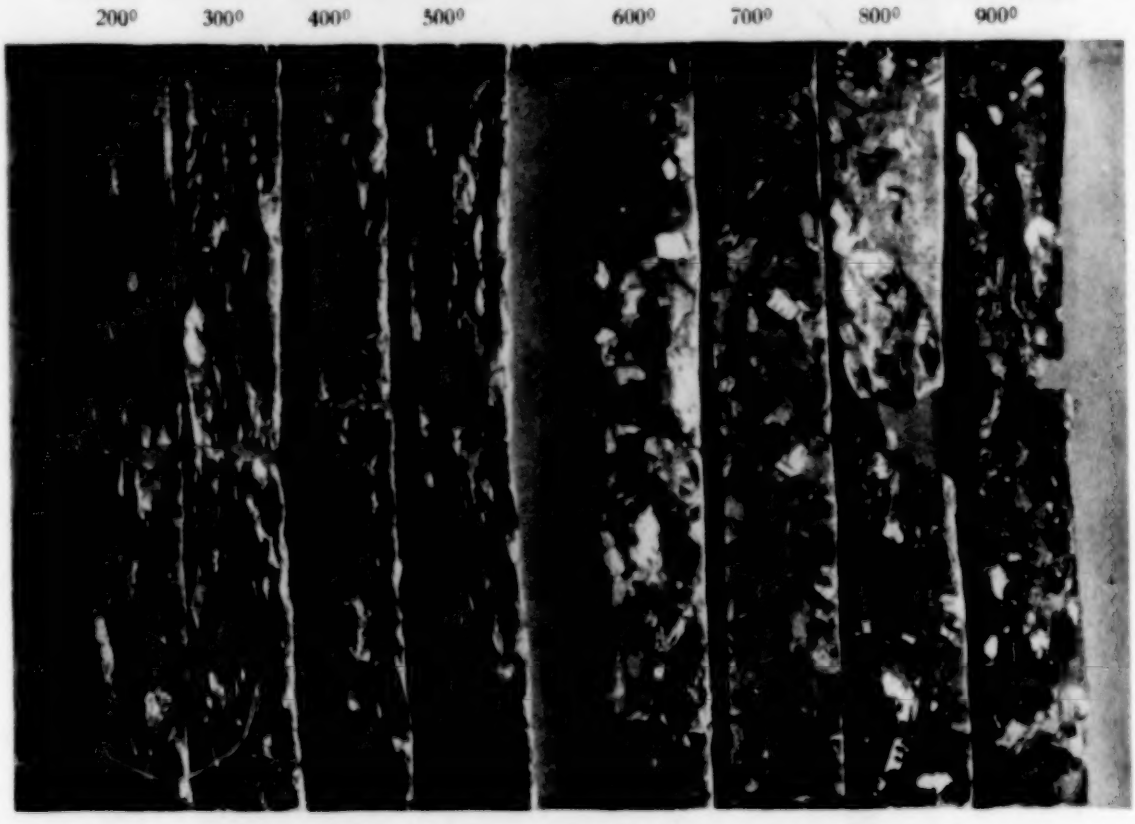


Fig. 11.
Bruchvorgänge und Kristallisationen bei statischem Zerreißversuch von Messing. 0,65 nat. Gr.

auch noch anderweitig, ganz abgesehen vom Deformationsvorgang, in Fluß, es fragt sich, ob hier überhaupt ein zwischenkristalliner Bruch definierbar ist.

Vergleichen wir nun dieses allgemeine Resultat über den Bruchvorgang zunächst mit dem gesamten Erfahrungsmaterial an anderen als den von uns untersuchten Metallen! Dieses Material über zwischenkristallinen Bruch gestaltet sich selbst bei eifrigem Suchen gar nicht sehr umfangreich, es muß außerdem auch kritisch gesichtet werden.

In der Arbeit von Rosenhain und Ewen[1] wird außer Al das Verhalten von Pb. Sn, Bi an gegossenen Proben mit Kristallen erheblicher Größe untersucht. Es ist nun sehr wichtig, festzustellen, daß die gefundenen Temperaturen des Beginns der zwischenkristallinen Brüchigkeit sehr dicht — nämlich bei den genannten Metallen 3,9 und 7° — unter dem Schmelzpunkt liegen. Trotzdem die Autoren den Einfluß von Verunreinigungen (Eutektika) bestreiten, erscheint ein Einfluß derselben doch nicht ausgeschlossen, vor allem, wenn man daran denkt, daß schon sehr dünne Fremdkörperschichten zur Hervorrufung des Effekts genügen, wie man sie z. B. nach Tammann[2] zur Deutung des Ausbleibens von Kristallisationen in gegossenen Materialien annimmt. Trotzdem bleiben die Feststellungen interessant[3], es leuchtet aber ein, daß sie im allgemeinen wegen ihrer Lage unmittelbar unter dem Schmelzpunkt, die man häufig außer Acht gelassen hat, nicht von wesentlicher Bedeutung für das mechanische Verhalten der Metalle sein werden. Zahlreicher sind noch weitere Beobachtungen, allerdings ohne nähere Angaben, über zwischenkristallinen Bruch bei Pb[4], ein Teil davon bezieht sich weiterhin auf solche Brüche, denen ein Korrosionsvorgang oder andere Nebenwirkungen[5] voraufgegangen sind, so daß wir aus diesen Feststellungen wenig entnehmen können. Genannt werden müssen hier ferner die Arbeiten von Jeffries und Archer[6].

Diese Autoren haben in erster Linie die Allgemeinheit der uns hier beschäftigenden Temperaturabhängigkeit des Bruchvorgangs zu erweisen gesucht, und zwar meist mit indirekten Schlußfolgerungen. So folgern sie das Überschneiden der die Festigkeit der Korngrenzenmassen und des Korninnern in Abhängigkeit von der Temperatur darstellenden Kurven nur aus Versuchen über die Abhängigkeit der Durchbiegung von der Korngröße bei verschiedenen Temperaturen. Diese Versuche scheinen

---

[1] Journ. Inst. Met. 1913, II, S. 119.

[2] ZS. f. anorg. Chem. **113**, 163, 1920.

[3] Man kann auch daran denken, daß das Schmelzen unabhängig von Verunreinigungen an den Korngrenzen wegen des Fehlens des Gleichgewichts der kristallographischen Kräfte beginnt, so daß wie durch den Verformungsprozeß der Schmelzpunkt verändert wird. (F. Sauerwald, H. Patalong und H. Rathke, ZS. f. Phys. **41**, 355, 1927.)

[4] J. Czochralski, Metallkde, Berlin, Springer, 1924, S. 97.

[5] H. Rawdon, Chem. Zentralbl. 1920, III, IV, S. 273; Haehnel, Phys. Ber. **7**, 1831, 1926.

[6] Zusammenfassung in Chem. Met. Engin. **27**, 745, 789, 833, 882, 1922. Sonst vgl. Trans. Amer. Inst. Metalls **11** und **12**, 300, 1917/18. Trans Amer. Inst. Min. and Metallurg. Eng. **60**, 474, 1919.

uns jedoch nicht eindeutig zu sein, da es nicht ausgeschlossen ist, daß in den Drähten verschiedener Korngrößen auch eine verschiedene Orientierung der Kristallite vorlag, die ebenfalls für die gefundenen Unterschiede verantwortlich sein kann. Ähnliche Einflüsse können bei den entsprechenden Härtebestimmungen vorliegen. Aus den unten noch zu besprechenden direkteren Angaben von Sykes[1] entnehmen wir, daß bei Nickel ein zwischenkristalliner Bruch nicht festzustellen war.

Gehen wir nun zur Diskussion des Verhaltens der von uns untersuchten Metalle über!

Aluminium. Bei der Herstellung großer Kristalle durch Rekristallisation ist nach den Feststellungen von Elam[2], sowie von Schiebold und Sachs[3] mit einer gewissen, allerdings nicht allzu stark ausgeprägten Neigung zur Entstehung von Kristallen, die in der Längsachse der Stäbe nach (110) orientiert sind, zu rechnen. Bei der Beurteilung unserer als Nebenergebnis erscheinenden Festigkeitszahlen ist dieser Umstand zu berücksichtigen, sowie die Tatsache, daß die Festigkeitseigenschaften von der Orientierung abhängen. Hierüber liegen Ergebnisse vor von Hugh O. Neill[4], Carpenter und Elam[5] und Karnop und Sachs[6]. Unsere Festigkeitswerte[7] bei Raumtemperatur entsprechen den dort bei der Mehrzahl der möglichen Orientierungen vorkommenden.

Bei der Mehrzahl der möglichen Orientierungen sind die Festigkeitszahlen nicht sehr verschieden, so daß man zunächst annehmen kann, daß auch, wenn bei unseren Versuchen die Orientierung noch weitergehend systematisch variiert worden wäre, die Ergebnisse über den Bruchvorgang mindestens überwiegend nicht prinzipiell andere geworden wären. Da bei höheren Temperaturen die Gleitebenenbildung nach Karnop und Sachs (l. c.) noch mannigfaltiger wird, ist um so mehr hiermit zu rechnen.

Während es uns in dieser Arbeit auch bei den höchsten Temperaturen und auch bei langsamer Versuchsausführung nicht gelang, bei Aluminium einen zwischenkristallinen Bruch aufzufinden, beschreiben Rosenhain und Ewen einen solchen in ihrer oben erwähnten Abhandlung; derselbe

---

[1] Trans. Amer. Inst. Min. and Metallurg. Eng. **64**, 780, 1921.
[2] Phil. Mag. (6) **50**, 517, 1925.
[3] ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926.
[4] Journ. Inst. Met. 1923, II, S. 299.
[5] Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171, 1925.
[6] ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927.
[7] Dehnungen sind wegen ihrer Abhängigkeit von der Meßlänge wenig vergleichbar, über Schlagarbeiten liegen keine Zahlen vor.

erfolgte 20° unterhalb des Schmelzpunktes. Es handelte sich dort um Gußmetall. Sykes (l. c.) vermutet in einem Cu-haltigen Al das Auftreten zwischenkristallinen Bruchs bei 630°. Wir haben früher[1] im gewalzten technischen Aluminium bei Fallhärteproben dicht unterhalb des Schmelzpunktes Rißbildungen erhalten, die einen zwischenkristallinen Bruch nicht ausgeschlossen erscheinen lassen. Die Möglichkeit, Aluminiumpulver durch Stampfen von Aluminium herzustellen, dürfte weiterhin darauf hindeuten, daß dicht unterhalb des Schmelzpunktes bei Aluminium zwischenkristalline Brüchigkeit vorkommen kann, es fragt sich nur wieder, ob dieser Effekt nicht durch Beimengungen oder ähnliches hervorgerufen wird. Entschieden muß auch daran gedacht werden, daß in polykristallinem Material der zwischenkristalline Bruch befördert werden könnte.

Unsere Feststellungen über das sehr schlecht ausgebildete Kristallisationsvermögen des Aluminiums bei Verformungen bei höheren Temperaturen fügen sich gut in unsere früheren Beobachtungen[2] ein. Dort hatten wir nach einmaliger Stauchung überhaupt keine Kristallisationen, erst nach zweimaliger Stauchung bei 615° eine solche gefunden. Es zeigt sich jetzt, daß offenbar auch nicht etwa [woran gedacht werden könnte, da wir damals nur Kornvergrößerungen beobachten konnten] sich Kristallisationseffekte geringeren Ausmaßes damals dieser Beobachtung entzogen hatten. Denn wir konnten jetzt bei den Schlagversuchen in den großen Kristalliten bei niedrigeren Temperaturen als den früher beobachteten auch keinerlei Kernbildungen, bei den statischen Versuchen nur bei der höchsten Temperatur eine sehr langsame Kristallisation bemerken.

Diese Kernbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit hängt nun sehr von dem Verlauf der Deformation ab. Schon Carpenter und Elam[3] zeigten, daß bei Raumtemperatur deformierte Al-Einzelkristalle bei geringen Deformationen, wo polykristalline Materialien rekristallisieren, beim Anlassen nicht rekristallisierten, also sich „erholten".

Der darin liegende Zusammenhang, daß eine möglichst leicht und einfach erfolgende Gleitebenenbildung keine starken Kristallisationstendenzen auslöst, wird in anderer Weise durch den von uns aufgefundenen Geschwindigkeitseinfluß beleuchtet: Die plötzliche Deformation beim Schlagversuch führt zur spontanen Kristallisation bei Warmverformung, wo beim statischen Versuch Kernbildung und Wachstum nur sehr träge

[1] F. Sauerwald und K. Knehans, ZS. f. anorg. Chem. **140**, 233, 1924. Abbildungen in der Dissertation Knehans 1924.

[2] Zentralbl. d. Hütten- und Walzwerke **30**, 526, 1926.

[3] Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171, 1925.

(beim längeren Anlassen) sichtbar wird. Beim Polykristall, wo wir ja auch spontane Kristallisation bemerkten, wirkte offenbar noch die Behinderung der Gleitung durch die Korngrenzen und dadurch bedingte Spannungsanhäufung zur Beförderung der Kernbildung und zum Wachstum der Kerne mit.

Beim Aluminium steht bei einigermaßen starken — wenn auch gleichmäßigen Deformationen — die Trägheit der Kernbildung und noch mehr die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit im Vordergrund der Erscheinungen. Es ist nicht etwa so[1], daß die Kristallerholung hier eine Neubildung des Gefüges überflüssig macht, dies zeigten deutlich die Ergebnisse der Anlaßversuche der statisch zerrissenen Proben, in denen bei der Verformung keine spontane Kristallisation, wohl aber beim Anlassen Rekristallisation auftrat. Damit stimmen auch gut unsere Ergebnisse über die starke Verfestigungsfähigkeit des Aluminiums bei hohen Temperaturen überein. Auch die Ergebnisse von Karnop und Sachs[2] lassen sich in diesen Zusammenhang einreihen. Wir werden sehen, daß beim Eisen die Verhältnisse bezüglich der Kristallerholung anders liegen.

Eisen. Aus den allerdings nicht zu zahlreichen Versuchen von Elam[3] kann man entnehmen, daß stärker bevorzugte Wachstumsrichtungen bei der groben Rekristallisation von Eisen nicht vorhanden sind. Die Festigkeit von Eiseneinkristallen bei Raumtemperatur bewegt sich nach Edwards und Pfeil[4] meist zwischen den Grenzen von 14,8 bis 16,8 kg/mm². Es kommen jedoch auch höhere Werte bis 24,2 kg/mm² vor. Unsere Zahlen bei Raumtemperatur liegen zwischen diesen Werten. Auf das unerwartet geringe Hervortreten des Blaubruchgebiets in den Zahlen für die statischen Festigkeitswerte wurde oben schon hingewiesen.

Auch hier kann man sagen, daß wahrscheinlich unsere Resultate über das Ausbleiben zwischenkristallinen Bruches im α-Gebiet des Eisens durch allgemeinere Erfassung des Orientierungseinflusses nicht wesentlich geändert werden würden. Beobachtungen über zwischenkristallinen Bruch beim Eisen und Eisenkohlenstofflegierungen in normalem Zustand sind bis jetzt nur bei hohen Temperaturen[5] im Mischkristallgebiet[6], die uns hier weniger interessieren, gemacht worden. Der

[1] Dies ist also ein anderer Zusammenhang als der von Carpenter bei geringeren Dehnungen aufgefundene, s. Anm. 2, S. 49.

[2] ZS. f. Phys. **42**, 283, 1927.

[3] Journ. Iron Steel Inst. 1925, II, S. 111.

[4] Ebenda 1925, II, S. 79.

[5] Wir sehen wieder von Temperaturen unter 0° C ab. Vgl. Jeffries (l. c.).

[6] W. Rosenhain u. J. C. W. Humfrey, Journ. Iron Steel Inst. 1913, I, S. 219.

von Schwinning[1] mitgeteilte Bruch ist zum größeren Teile innerkristallin. Wenn besondere Einflüsse vorliegen, kann auch im α-Eisen zwischenkristalliner Bruch eintreten, so bei Einwirkung von Gasen (naszierendem Wasserstoff[2], Sauerstoff[3]) oder beim Vorhandensein besonderer Legierungselemente[4] (Si).

In unserer Feststellung des Fehlens jeglicher Kristallisationstendenz kommt das außerordentlich große Erholungsvermögen der Eisenkristalle zum Ausdruck. Für Deformation bei Raumtemperatur ist dies auch bereits von Edwards und Pfeil[5] gefunden worden. Unsere früheren Beobachtungen (l. c.) über das Ausbleiben von spontanen Kristallisationen bei Verformungen im α-Gebiet stehen mit den jetzigen Beobachtungen im Einklang. Hier ist der Zusammenhang so, daß die Geschwindigkeit der Kristallerholung dominiert, da sogar eine Rekristallisation beim Anlassen der Einkristalle verhindert wird.

Kupfer. Über die Orientierung durch grobe Rekristallisation entstandener Einzelkristalle ist kaum etwas bekannt, über die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Orientierung macht Czochralski[6] Mitteilungen, wonach dieselbe einen sehr großen Einfluß haben müßte. Aus wenigen Werten von Elam[7] läßt sich kaum etwas entnehmen.

Beim statischen Zerreißversuch haben wir bei 800° zuerst unter auch anders verlaufenden Brüchen Korngrenzenbruch zu konstatieren. Die bisherigen Beobachtungen über den Bruchvorgang bei Kupfer sind recht verschieden. Stribeck[8] gibt an, daß bei langsamen Zerreißversuchen bei 317° zwischenkristalliner Bruch eintrete. Huntington[9] erhielt bei Zerreißversuchen bei 380° Korngrenzenbruch, Ingall[10] ebendort bei seinen Zerreißversuchen mit konstanter Last und steigender Temperatur, Jeffries (l. c.) macht nur unbestimmte Angaben. Dagegen stellen Bengough und Hanson[11] zwischenkristallinen Bruch erst von 720° an

---

[1] D. Verband f. d. Materialprüf. d. Techn. Nr. 75, 1925.
[2] L. B. Pfeil, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 182, 1926.
[3] J. C. W. Humfrey, Carnegie Mem. 1912, S. 80.
[4] N. Pilling, Stahl und Eisen 1923, S. 702. V. N. Krivobok, Trans. Amer. Soc. Steel. Treating, 1926, S. 43. Aus den Mitteilungen von F. Leitner, Stahl und Eisen 1926, S. 525, sind die maßgebenden Faktoren nicht immer zu ersehen.
[5] Journ. Iron Steel. Inst. 1924, I, S. 145.
[6] Moderne Metallkunde, S. 208.
[7] Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289, 1926.
[8] ZS. d. Ver. d. Ing. **47** [1], 559, 1903.
[9] Journ. Inst. Met. 1914, II, S. 234.
[10] Ebenda 1923, II, S. 186.
[11] Ebenda 1914, II, S. 56.

fest. Zwecks Aufdeckung dieser Widersprüche müßte zuerst an den Einfluß der Geschwindigkeit (vgl. Stribeck) und an den Einfluß der Beimengungen gedacht werden. Sehr bemerkenswert ist, daß bei normalem Kupfer in den Ergebnissen der Kerbschlagversuche kein Hinweis auf irgend einen Sprödigkeitsbereich zu finden ist, nur bei anormalem, jedenfalls Cu_2O-armem Kupfer, findet man einen solchen, worauf wir früher hingewiesen haben[1]. Dem entspricht es, wenn wir bei unseren jetzigen Schlagzerreißversuchen auch keinen ausgebildeten zwischenkristallinen Bruch auffanden.

Eine eigentliche Erfassung des Geschwindigkeitseinflusses auf den Bruchvorgang ist auf Grund unserer Versuche beim Cu nicht möglich, da sich spontane Kristallisationen überlagern. Dieselben passen in ihrer Temperaturabhängigkeit durchaus zu unseren früheren Beobachtungen, wo wir die frühesten spontanen Kristallisationen bei 615° feststellten. Die jetzt beobachtete Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Verformung entspricht dem bei Aluminium mitgeteilten, je leichter und ungestörter die Gleitung vor sich gehen kann, bei um so höheren Temperaturen tritt spontane Kristallisation ein. Bei höheren Temperaturen setzt die Kristallisation mit erheblicher Intensität ein, so daß die großen Kristalle während des Fließvorganges in viele kleine Kristalle zerfallen, was in unserem Falle mit einer Vergrößerung der Formänderungsfähigkeit verbunden ist. Auch in dieser Konsequenz entsprechen unsere Ergebnisse am besten denjenigen von Bengough und Hanson (l. c., vgl. hier auch das auf S. 42 über die Dehnung gesagte).

Messing. Bei unserem völligen Mangel an Kenntnissen über die Orientierung durch Rekristallisation entstehender großer Kristallite bei Messing und dem Einfluß der Orientierung auf die Festigkeitseigenschaften, ist es nicht unerwünscht, daß die untersuchten Stäbe im Querschnitt immer mehrere Kristallite enthielten, so daß eine gewisse Allgemeingültigkeit der erhaltenen Ergebnisse hierdurch gesichert wird.

Am bekanntesten ist die Sprödigkeit des α-Messings in mittleren Temperaturbereichen, sofern sie im Kerbschlagversuch zutage tritt. Aus den Versuchen von Bunting[2], Sauerwald und Wieland[3], Greaves und Jones[4] ergibt sich zunächst, daß bei scharfen (Kerbwirkung, Schlag) Beanspruchungen 70er Messing im gegossenen oder gewalzten und geglühten Zustand immer von etwa 200 bis 300° an spröde

[1] ZS. f. Metallkd. **17**, 396, 398, 1925.
[2] Journ. Inst. Met. 1924, I, S. 47; 1925, I, S. 97.
[3] ZS. f. Metallkde. **17**, 395, 1925.
[4] Journ. Inst. Met. 1925, II, S. 85.

Tabelle 1. Übersicht über den Verlauf des Bruchvorgangs, Kristallisationen und Rekristallisationen.

Material	Statische Versuche			Schlagzerreißversuche		
	Art des Bruches	Gefügeuntersuchung [1] unmittelbar nach dem Bruch	Gefügeuntersuchung [1] nach dem Anlassen	Art des Bruches	Gefügeuntersuchung [1] unmittelbar nach dem Bruch	Gefügeuntersuchung [1] nach dem Anlassen
Aluminium	Bei allen Temperaturen bis 650° innerkristallin (auch bei besonders langsam ausgeführten Versuchen).	Keine Neukristallisation unmittelbar während der Verformung. Nur bei den höchsten Temperaturen an d. Bruchstelle. Beginn v. Krist., wenn die Probe langsam abkühlte	In allen Proben ist Kristallisation zu erzielen.	Bei allen untersuchten Temperaturen bis 580° innerkristallin.	Die bei 580 und 500° zerrissenen Proben zeigten Zerfall der großen Kristalle an der Bruchstelle.	—
Eisen	Bei allen Temperaturen bis 800° innerkristallin.	Keine Kristallisationen.	Keine Rekristallisation.	Bei allen Temperaturen bis 770° innerkristallin.	Keine Kristallisation.	Keine Rekristallisation.
Kupfer	Bei allen Temperaturen von 0 bis 700° innerkristallin, bei 800° in zwei Fällen zwischenkristallin, in zwei Fällen Neukristallisation, daher nicht zu beobachten, bei 900 und 1000° auch nicht beobachtbar.	Teilweise bei 800°, immer bei 900 und 1000°, auch in den abgeschreckten Proben Neukristallisation.	—	Von 0 bis 500° im allgemeinen innerkristallin, nur einzelne Andeutung einer Neigung zum zwischenkristallinen Bruch. Oberhalb wegen Kristallisation nicht beobachtbar.	Von 600 bis 900° Neukristallisation.	—
Messing	Bei den Temperaturen von 0 bis 500° ganz überwieg. innerkristallin, nur bei 400 und 500° vereinzelt Neigung zum Reißen an den Korngrenzen. Von 600–900° zwischenkrist. Bruch, bei 900° etwas verdeckt durch Neukristallisation.	Bei 800 u. 900° spontane Neukristallisation.	—	Von 0 bis 300° innerkristallin, von 400 bis 800° zwischenkristallin, bei 800° zwischenkristallin. Bruch durch Neukristallisation etwas verdeckt.	Bei 800° spontane Neukristallisation.	—

[1] Mikroskopische Gefügeuntersuchung stimmte mit der makroskopischen Beobachtung überein. Die Ergebnisse der Gefügeuntersuchung unmittelbar nach dem Bruch waren mit Ausnahme des Al im wesentlichen bezüglich ihrer Feststellbarkeit überhaupt unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit.

erscheint. Diese Sprödigkeit erscheint, wie noch unten auseinandergesetzt wird, nicht prinzipiell durch einen Pb-Gehalt bedingt, von einem solchen hängt es nur ab, ob die Sprödigkeit bei höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt bleibt oder verschwindet. Die ersten beiden der genannten Arbeiten vermuten den Bruch im Sprödigkeitsbereich als zwischenkristallin. Unsere jetzigen Versuche bringen nun den Beweis für diese Zusammenhänge zunächst für die Bedingtheit der Sprödigkeit durch Korngrenzenbruch.

Bei langsamen und nicht so scharfen Beanspruchungen erscheint das Gebiet der Sprödigkeit nach dem Ergebnis unserer statischen Versuche zu höheren Temperaturen verschoben. Wieder fällt das Gebiet der Sprödigkeit mit dem des zwischenkristallinen Bruches zusammen. Diese Verschiebung des Beginns mangelnder Formänderung mit der Geschwindigkeit der Beanspruchung scheint noch von den Korngrößen abhängig zu sein. Denn bei normalem Messing erhielt sowohl Le Chatelier[1] als auch Hanser[2] den Beginn der mangelnden Formänderung mit steigender Temperatur bei 200 bis 300°. Eine solche Abhängigkeit des Formänderungsvermögens von der Korngröße erscheint durchaus nicht unwahrscheinlich.

In der Abhängigkeit des Auftretens des zwischenkristallinen Bruches von der Geschwindigkeit der Deformation scheint ein starker Beweis dafür zu liegen, daß nicht etwa sehr geringe Spuren Blei für denselben verantwortlich sind.

Bei der Diskussion des Geschwindigkeitseinflusses muß man drei ganz verschiedene Abhängigkeiten unterscheiden. In dem Temperaturbereich bis 500° wirkt eine starke Geschwindigkeitssteigerung ganz eindeutig auf die Formänderungsfähigkeit ungünstig, den zwischenkristallinen Bruch begünstigend, ein. Dies bedeutet keineswegs einen Widerspruch etwa gegen die Feststellungen von Stribeck (l. c.) bei Kupfer, da dort die Geschwindigkeit anders, nämlich vom normalen Zerreißversuch zum sehr langsamen Zerreißversuch variiert wurde. Bei sehr schneller Deformation ist auch tatsächlich nur der obige Einfluß der Geschwindigkeit mit unseren allgemeinen Anschauungen über den Gleitvorgang vereinbar. Worauf die z. B. von Stribeck festgestellte Gesetzmäßigkeit im Bereich kleiner Geschwindigkeiten beruht, ist noch gänzlich unklar. Vielleicht ist es so, daß zum Funktionieren der Gleitebenen einerseits eine gewisse Deformationsgeschwindigkeit als Anlaufgeschwindigkeit notwendig ist, daß aber bei sehr großen Deformations-

[1] Baumaterialienkunde 1902, S. 93.
[2] ZS. f. Metallkde. 18, 247, 1926.

geschwindigkeiten der Gleitvorgang wie oben der Deformation nicht folgen kann. Der erstere Gesichtspunkt würde wohl eine neue Auffassung darstellen.

In dem Gebiet der höheren Temperaturen, welches auch zur Verarbeitung des α-Messings herangezogen wird, wird ferner immer auf Grund der Erfahrungen beim Verarbeitungsprozeß eine umgekehrte Abhängigkeit formuliert, man erhält bessere Resultate beim schnelleren Arbeitsgang. Hier ist nun zunächst an einen sekundären Einfluß der Geschwindigkeit, z. B. beim Walzen zu denken. Je schneller das Material durch die Walzen geht, desto mehr wird es vor einer schädlichen Abkühlung bewahrt, die es wenigstens lokal in den Bereich der Sprödigkeit bei den niedrigeren Temperaturen bringen kann. Sollte es sich nicht um diesen Einfluß handeln, so müßte bei den höheren Temperaturen der Einfluß der Geschwindigkeit auf die Formänderungsvorgänge erst noch genauer untersucht werden, da kaum Daten darüber vorliegen. Jedenfalls müssen diese Einzelheiten bei einer Diskussion der Bearbeitbarkeit des Messings unterschieden werden[1].

Wesentlich muß dabei ferner noch auf die spontanen Kristallisationen im Messing geachtet werden, die zwar nicht sehr lebhaft verlaufen, aber doch den Charakter des Bruchvorganges wesentlich beeinflussen können. Der Anreiz zur Kristallisation ist bei schnellen Deformationen größer als bei kleinen, vielleicht werden deshalb die großen Kristallite, die sich an der Kokillenwand zu bilden pflegen, und die den Anreiz zu Kantenrissen geben, schneller bei erheblichen Deformationsgeschwindigkeiten sich umbilden, und es wird daher die Bruchgefahr bei schnellem Walzen eher verhindert.

Was nun die tieferliegenden Gründe für den zwischenkristallinen Bruch bei Kupfer und Messing anlangt, so bleibt hier noch sehr viel aufzuklären. Wesentlich ist, daß doch wohl ein Zusammenhang zwischen den stark ausgeprägten Erscheinungen bei Messing und den nicht so deutlichen Phänomenen bei Kupfer besteht, daß also die Sprödigkeit beider Materialien zum mindesten zum Teil auf einer Eigenschaft des reinen Kupfers beruht, was man z. B. aus dem sehr verschiedenen Verhalten bei der Kerbschlagprobe nicht schließen konnte. Die Bruchvorgänge müssen weiterhin mit elementaren Eigenschaften des Gitteraufbaues zusammenhängen und nicht etwa nur Einflüsse von Verunreinigungen

[1] Die allgemeinen Formulierungen, wie sie sich in einer Diskussion (ZS. f. Metallkde. **17**, 264, 1925) finden, dürften also nicht als zureichend angesehen werden können.

oder Korngrenzenmassen vorliegen. Das primäre scheint zu sein, daß die Fähigkeit zur Gleitebenenbildung eben in gewissen Temperaturbereichen erschöpft ist, um in höheren Temperaturen bei gleichzeitigem Wirksamwerden von spontanen Kristallisationen wieder zuzunehmen. Wenn keine Gleitung zur Querschnittsverminderung und zur Abscherung führt, dann müssen die Unvollkommenheiten des Materialzusammenhanges an den Korngrenzen sich geltend machen und zum Bruch führen. Es würde also weiterhin nach dem Grunde dafür zu suchen sein, weshalb der Gleitebenenmechanismus bei Kupfer und Messing in bestimmten Temperaturbereichen nicht funktioniert. Freilich wäre es, wenn man an die Abhängigkeit der Festigkeit usw. von der Temperatur denkt, auch notwendig, sich zu fragen, ob der Zusammenhang an den Korngrenzen nicht auch durch das Ausbleiben von Gleitungen und die damit in Verbindung stehenden Besonderheiten der Gitterkräfte beeinflußt wird, was zunächst angenommen werden müßte.

Im jetzigen Stadium der Frage Modifikationen anzunehmen, wäre natürlich verfehlt, hingewiesen werden möge immerhin auf eine frühere Feststellung von Doerinkel und Werner[1] über Besonderheiten der spezifischen Wärmen.

Bezüglich der Abrundung unserer Untersuchungen über die Natur der Warmverformung — insbesondere insofern spontane Kristallisationen dabei eine Rolle spielen — haben wir noch allgemein auf folgendes hinzuweisen. Durch die jetzt gemachten Beobachtungen über die Kristallisationen haben sich im großen und ganzen unsere früheren Aussagen über die Temperaturgrenzen des Beginns spontaner Kristallisation bei Verformung bestätigt. Neu und sehr wesentlich ist die Beobachtung, daß erhöhte Geschwindigkeit des Deformationsvorganges die Kristallneubildung in gewissen Grenzen fördern kann, vor allem wohl deswegen, weil bei schnellen Verschiebungen auf den Gleitebenen die Anregungen zur Kristallisation energischer sind. Neben diesem neu festgestellten Geschwindigkeitseinfluß auf die Neukristallisation — gleichgültig, ob sie zur Ausbildung großer oder kleiner Kristalle führt — ist natürlich die früher diskutierte Gesetzmäßigkeit (l. c.) ebenso zu beachten, daß langsame Verformung, falls überhaupt Kristallisationen eintreten und auch langsame Abkühlung nach derselben das Kornwachstum befördert. Welche Rolle die Kristallerholung spielt, ist noch nicht ganz zu übersehen, es scheint so, daß die reine völlige Kristallerholung auf das Gebiet der Kaltbearbeitung, in dem eben die Tendenzen und Geschwindigkeiten spontaner Kristallisation sehr klein oder gleich Null sind, beschränkt ist.

[1] ZS. f. anorg. Chem. **115**, 1, 1911.

d. h. daß Kristallerholung nur den Verformungen in diesen Temperaturbereichen sich anschließen kann. Wenn die Kristalle im Gebiet der Warmverformung keine Verfestigung mehr aufweisen, so ist hier gleichzeitig die Kristallisationstendenz und Geschwindigkeit so stark, daß Kristallisationen nicht zu vermeiden sind.

Zusammenfassung. Durch Zerreißversuche und Schlagzerreißversuche bei verschiedenen Temperaturen (von Raumtemperatur an) bei Systemen aus großen Kristallen von Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing wurde gezeigt, daß eine allgemeine Gesetzmäßigkeit derart, daß bei hohen Temperaturen zwischenkristalliner Bruch, bei niedrigeren Temperaturen innerkristalliner Bruch bei allen Metallen in vergleichbarer Weise eintritt, nicht bestehen dürfte. Auch die Berücksichtigung des Einflußes der Geschwindigkeit läßt keine solchen Zusammenhänge, insbesondere auch keine solchen mit der gewöhnlichen Rekristallisationstemperatur erkennen und auch bei umfassenderer Untersuchung verschiedener Orientierung der Kristallite dürften die Resultate kaum prinzipiell geändert werden. Das Auftreten zwischenkristallinen Bruches bei Kupfer und Messing hängt deutlich mit dem geringen Formänderungsvermögen der Kristallite in gewissen Bereichen zusammen, dürfte jedoch mit einer allgemeinen Eigenschaft von Korngrenzenmassen nichts zu tun haben. Auch die Möglichkeit der Abhängigkeit dieser Faktoren von der Korngröße, sowie auf den unter verschiedenen Umständen möglicherweise sehr verschiedenen Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit wurde hingewiesen.

Bei Verformungen in den früher von uns definierten Gebieten der Warmverformung wurde auch in den jetzt gut beobachtbaren großen Kristalliten spontane Kristallneubildung festgestellt, so daß sich darin eine Bestätigung unserer früher gegebenen Definition der Warmverformung findet. Dies Auftreten von Kristallneubildungen bei Warmverformung kompliziert die Frage nach dem Wesen des zwischenkristallinen Bruches in diesem Gebiete weiterhin, spontane Kristallisation trägt im allgemeinen zu einer Abschwächung der durch Korngrenzenbruch bedingten Sprödigkeit bei. Die Auslösung spontaner Kristallisation kann durch schnelle Verformung begünstigt werden.

Zur Prüfung unserer Drahtzerreißmaschinen erhielten wir von der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der phys.-techn. Forschung die Mittel zur Beschaffung eines Kraftprüfers, wofür auch hier unser ergebenster Dank ausgesprochen sei.

Lehrstuhl für Metallographie, Materialprüfung, Metallkunde an der Techn. Hochschule Breslau.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927.)

Durch einen Spektralapparat wird eine Linie breiter abgebildet als ihrer wahren Breite entspricht. Für das Fabry-Perotsche Interferometer wird gezeigt, daß es möglich ist, aus der gemessenen scheinbaren Breite die wahre Breite zu bestimmen. Messungen an der roten Cd-Linie 6439 Å bestätigen die abgeleiteten Formeln. Die gefundene wahre Breite ist nur unwesentlich größer als die Dopplerbreite. Die durch den Apparat bedingte Verbreiterung wird ein wenig zu groß gefunden, was sich auf sehr kleine Fehler der Interferometerplatten zurückführen läßt.

1. Wenn es möglich wäre, eine vollkommen monochromatische Lichtquelle zu realisieren, würde dennoch jeder Spektralapparat eine Linie von endlicher Breite und von einer für den Apparat charakteristischen Intensitätsverteilung zeigen. Jede Spektrallinie hat aber eine endliche Eigenbreite. Von jedem der monochromatischen Bestandteile der Linie gibt der Spektralapparat die genannte charakteristische Verteilung. Die Verteilung des Lichtes für die ganze Linie findet man, indem man über diese Einzelverteilungen integriert. Die Breite und Intensitätsverteilung der durch den Apparat abgebildeten Linie wird durch die wirkliche Intensitätsverteilung in der Linie und die für den Apparat charakteristische Verteilung bestimmt. Bei Spektralapparaten mit geringem Auflösungsvermögen wird meistens die beobachtete Intensitätsverteilung ganz durch den Apparat bedingt. Bei den Apparaten mit größerem Auflösungsvermögen spielen dagegen Eigenbreite und Apparatbreite eine gleichwertige Rolle. Weil es bisher nicht gelungen ist, die letztere so klein gegen die erstere zu machen, daß sie zu vernachlässigen ist, ist es nicht erlaubt die beobachtete Breite einer Linie als die wahre Breite zu betrachten. Daß die Intensitätsverteilung, wie sie ein Spektralapparat ergibt, nicht der wahren Verteilung entspricht, ist eine Tatsache, worauf schon früher[1] hingewiesen wurde, die aber bis jetzt zu wenig beachtet ist.

2. Für das Interferometer von Fabry und Perot haben wir die Beziehung zwischen scheinbarer, wahrer und durch den Apparat bedingter Halbwertbreite theoretisch und experimentell untersucht.

---

[1] P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1, 1913; H. C. Burger und P. H. van Cittert, Proc. Amst. **28**, 790, 1920; P. H. van Cittert, Ann. d. Phys. (4) **77**, 372, 1925.

Wie bekannt, wird für exakt monochromatisches Licht die Intensitätsverteilung J, abgesehen von einem konstanten Faktor, bestimmt durch

$$J(\varphi) = \frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos\varphi}, \tag{1}$$

$$\varphi = \frac{4\pi d\cos i}{\lambda}.$$

τ = Reflexionsvermögen der Silberschicht.

φ = Phasenunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lichtbündeln.

d = Abstand der Silberschichten.

i = Winkel zwischen Lichtbündel und Plattennormale im Innern des Interferometers.

λ = Wellenlänge des Lichts.

Der Abstand $\Delta\lambda$ der Ordnungen folgt aus

$$\frac{4\pi d\cos i_1}{\lambda} - \frac{4\pi d\cos i_2}{\lambda} = 2\pi,$$

$$2d(\cos i_1 - \cos i_2) = \lambda.$$

Die mit $\cos i_1 - \cos i_2$ korrespondierende Wellenlängendifferenz wird gefunden aus

$$\frac{4\pi d\cos i_1}{\lambda+\Delta\lambda} = \frac{4\pi d\cos i_2}{\lambda},$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda(\cos i_1 - \cos i_2)}{\cos i_2} = \frac{\lambda^2}{2d\cos i_2}.$$

Da unsere Beobachtungen sich immer auf die inneren Ringe beschränken, ist i_2 ein kleiner Winkel, d. h. $\cos i_2 = 1$, also

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d}. \tag{2}$$

Die Berechnung der Halbwertsbreite vereinfacht sich erheblich durch eine Annäherung an die Formel (1).

Im Maximum der scheinbaren Intensitätsverteilung einer monochromatischen Linie ist die Phasendifferenz φ ein ganzes Vielfaches von 2π. In der Nähe des Maximums ist

$$\varphi = k.2\pi + \gamma.$$

Die Intensitätsverteilung in der Linie wird also

$$J(\gamma) = \frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos\gamma} \qquad -\pi < \gamma < \pi.$$

Für den mittleren Teil der Linie ist γ klein und wir entwickeln:

$$\cos\gamma = 1 - \frac{\gamma^2}{2}.$$

Dies ergibt

$$J(\gamma) = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau\gamma^2} \tag{3}$$

$\varepsilon = 1 - \tau$.

Die Gleichung (3) gibt eine etwas schmälere Intensitätsverteilung als der Wirklichkeit entspricht. Den Fehler δ in der Breite finden wir aus

$$\frac{(1-\tau)^2}{1+\tau^2-2\tau\cos\gamma} = \frac{(1-\tau)^2}{(1-\tau)^2+\tau(\gamma+\delta)^2},$$

$$\delta = -\tfrac{1}{24}\gamma^3 + \cdots$$

δ ist kleiner als 1 % von γ für

$$\gamma < 0{,}49.$$

Nach (3) ist die Intensität auf die Hälfte abgefallen für

$$\gamma_h = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\tau}}.$$

Für ein Reflexionsvermögen zwischen 0,95 und 0,75, wie es üblich ist, liegt γ_h zwischen 0,05 und 0,29. Da diese Werte kleiner sind als 0,49, gibt Gleichung (3) eine gute Annäherung für den mittleren Teil der Linie. Die Abweichung wird erst bedeutend weit vom Zentrum der Linie, wo die Intensität so klein ist, daß sie auf die beobachtete Intensitätsverteilung keinen merklichen Einfluß hat.

Die Halbwertsbreite α ist in Winkelmaß

$$\alpha = 2\gamma_h = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\tau}}.$$

Da eine Phasendifferenz 2π mit einer Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d}$ übereinstimmt, ist die Halbwertsbreite a in Wellenlängen

$$a = \frac{\alpha}{2\pi}\Delta\lambda = \frac{\varepsilon\lambda^2}{2\pi d\sqrt{\tau}}. \tag{4}$$

Im Prinzip kann man also durch Vergrößerung des Abstandes d die Apparatbreite a unbegrenzt verkleinern. Ein Nachteil des großen Abstandes d ist jedoch, daß der Abstand $\Delta\lambda$ zweier aufeinanderfolgenden Ordnungen auch mit d umgekehrt proportional ist, was ein Aufeinanderfallen verschiedener Ordnungen zur Folge hat.

3. Wir betrachten nun eine wirkliche Spektrallinie von der Frequenz ν. Einfachheitshalber nehmen wir an, daß die Intensitätsverteilung $i(\mu)$ in der Linie durch das Exponentialgesetz

$$i(\mu) (:) e^{-p^2\mu^2}$$

bestimmt wird, wenn μ der Abstand von der Mitte der Linie in der Frequenzskale ist. Diese Annahme ist in allen Fällen berechtigt, in denen die Breite der Linie hauptsächlich durch den Dopplereffekt der Wärmebewegung verursacht wird. Die Intensitätsverteilung in der beobachteten Linie wird dann

$$J(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2\mu^2} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau\gamma_1^2}\, d\mu$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2\mu^2} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau\{4\pi d(\nu+\mu)\cos i - 2\pi k\}^2}\, d\mu.$$

Setzen wir nun

$$4\pi d\nu\cos i - 2\pi k = \gamma,$$

$$4\pi d\mu\cos i = x,$$

$$\frac{p}{4\pi d\cos i} = q.$$

so ändert sich das Integral in

$$J(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2x^2} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau(\gamma+x)^2}\, dx.$$

Nur für schmale Spektrallinien $\left(q > \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon}\right)$ läßt sich dies Integral leicht auswerten. Wir können dann

$$\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau(\gamma+x)^2}$$

nach x entwickeln und bei x^2 abbrechen und bekommen dann

$$J(\gamma) = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2+\tau\gamma^2}\frac{\sqrt{\pi}}{q} + \frac{4\tau^2\varepsilon^2\gamma^2}{(\varepsilon^2+\tau\gamma^2)^3}\frac{\sqrt{\pi}}{2q^3} - \frac{\varepsilon^2\tau}{(\varepsilon^2+\tau\gamma^2)^2}\frac{\sqrt{\pi}}{2q^3}.$$

Den Einfluß der endlichen Breite der Spektrallinie auf die gefundene Intensitätsverteilung kann man am einfachsten aus der Halbwertsbreite

der beobachteten Intensitätsverteilung beurteilen. Diese wird bestimmt durch

$$J(\gamma_h) = \tfrac{1}{2} J(0),$$

was ergibt

$$\gamma_h^2 = \frac{\varepsilon^2}{\tau} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{q^2}.$$

Diese Beziehung drücken wir jetzt in scheinbarer Halbbreite σ, Apparathalbbreite α und wahrer Halbbreite β aus:

$$\gamma_h = \tfrac{1}{2}\sigma,$$

$$\frac{\varepsilon^2}{\tau} = \frac{\alpha^2}{4},$$

$$\frac{4 \lg 2}{q^2} = \beta^2.$$

Sie wird dann

$$\sigma^2 = \alpha^2 + \frac{3}{2 \lg 2}\beta^2 = \alpha^2 + 2{,}15\,\beta^2.$$

Also in Wellenlängen

$$s^2 = a^2 + 2{,}15\,b^2. \qquad (5)$$

In Fig. 1 ist diese Beziehung durch die Kurve I dargestellt.

Ist nicht $q \gg \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon}$, ist also die Spektrallinie nicht schmal gegen die Apparatbreite, so verliert diese Annäherung ihre Gültigkeit und man muß die Integrale in der Gleichung

$$J(\gamma_h) = \tfrac{1}{2} J(0)$$

numerisch berechnen. Diese Berechnung[1] ergab, daß im meist vorkommenden Intervall die Beziehung zwischen scheinbarer, Apparat- und wahrer Halbwertsbreite (bzw. s, a und b) eine lineare ist (Fig. 1, Kurve II):

$$s = 0{,}80\,a + 0{,}81\,b. \qquad (6)\ ^{2}$$

Die Gleichung (5) (Kurve I) ist gültig für

$$b < 0{,}42\,a,$$

Gleichung (6) (Kurve II) für

$$0{,}46\,a < b < 2\,a.$$

---

[1] Herr E. F. M. v. d. Held hat durch die Ausführung der numerischen Rechnungen uns zu großem Danke verpflichtet. Die größere wahre Breite b machte es notwendig, nicht die angenäherte Gleichung (3), sondern die exakte Gleichung (1) anzuwenden.

[2] Da das Prinzip der Lummer-Gehreke schen Platte dasselbe ist wie das des Fabry-Perotschen Interferometers, wird man auch dort in erster Annäherung eine Gültigkeit der Gleichungen (5) und (6) erwarten. Es ist also nicht erlaubt, die wahre Breite einer Linie durch Substraktion von scheinbarer und Apparatbreite zu berechnen, wie dies durch W. Leo [Ann. d. Phys. (4) **81**, 757, 1925] geschehen ist.

Wieweit sich die Gültigkeit von (6) oberhalb $b = 2a$ erstreckt, kann nur eine weitere numerische Rechnung ergeben, welche aber in den meisten Fällen keinen Zweck hat. Die Kurven I und II berühren sich beinahe, so daß das Intervall, wo weder I noch II gilt, sehr klein ist.

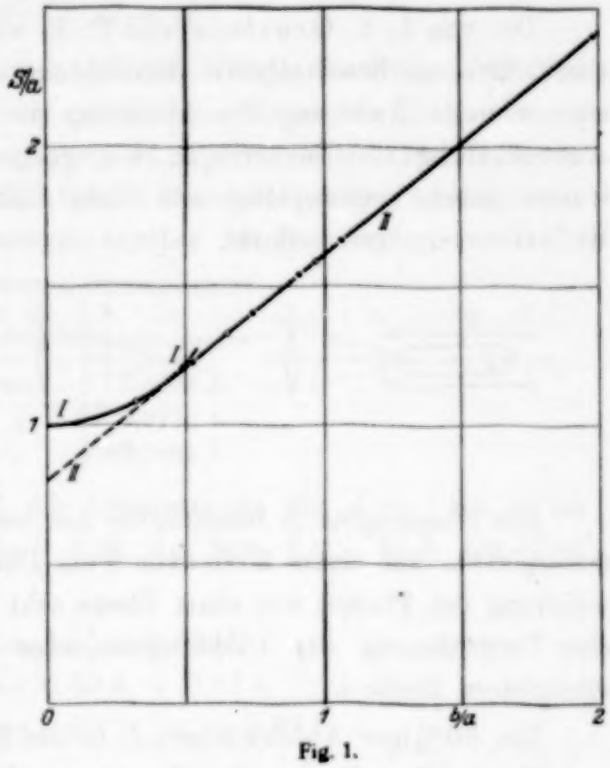


Fig. 1.

I $s^2 = a^2 + 2{,}15\,b^2$. II $s = 0{,}80\,a + 0{,}81\,b$.
• berechnete Punkte. ○ benutzte Punkte.

4. Für einen idealen fehlerfreien Apparat wird die Apparatbreite durch Gleichung (4) bestimmt und ist also nach Messung des Reflexionskoeffizienten τ zu berechnen. Mit der in Fig. 1 dargestellten Beziehung zwischen s, a und b ist dann aus der beobachteten scheinbaren Breite s die wahre Breite b zu bestimmen. Es ist aber zweifelhaft, ob auch die besten Apparate so vollkommen sind, daß a durch Gleichung (4) dargestellt wird. Deshalb war es erwünscht, auch a experimentell zu ermitteln. Die Möglichkeit dieser Bestimmung ergibt sich aus der Tatsache, daß a, auch wenn der Apparat Fehler hat (siehe unten), mit d umgekehrt proportional ist, während b natürlich von dieser Größe unabhängig ist. Eine Messung der scheinbaren Breite s derselben Linie mit zwei verschiedenen Abständen d der Interferometerplatten ergibt zwei Beziehungen, die uns gestatten, a und b zu berechnen. Mißt man s für mehr als zwei Abstände, so kann man überdies den berechneten Zusammenhang von s, a und b kontrollieren.

Die verwendete experimentelle Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Als Lichtquelle wurde ein evakuiertes, mit reinem Cadmium gefülltes Pyrexglasrohr E mit Außenelektroden verwendet. Es wurde in einem Ofen O geheizt; ein Glasfenster F bewirkte, daß die Vorderseite sich auf einer höheren Temperatur als die Hinterseite befand (in unserem Falle 390° bzw. 210°). Die Elektroden waren mit einem Induktorium ver-

bunden, welches primär mit 500 Perioden Wechselstrom gespeist wurde. Von der Vorderseite des Rohres wurde mittels zweier Linsen L_1 und L_2 ein Bild auf das Interferometer I entworfen. Die Linse L_3 gab in ihrer Brennebene P das Bild der Interferenzringe.

Die von L. S. Ornstein und P. H. van Cittert an anderer Stelle ausführlich zu beschreibende Einrichtung des Interferometers erlaubte eine schnelle Änderung des Abstandes der Interferometerplatten durch Auswechslung von Invarringen von geeigneten Dicken. Die Platten waren durch Verdampfung mit einer Silberschicht vom gewünschten Reflexionsvermögen bedeckt.

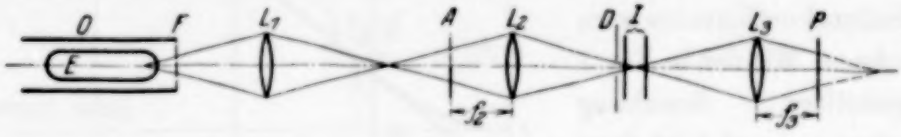


Fig. 2.

Ein Diaphragma D beschränkte den verwendeten Teil der Interferometerplatten auf einen Kreis von 1 cm Durchmesser. Obwohl die Abweichung der Platten von einer Ebene sehr klein war (siehe S. 66), gab eine Vergrößerung des Diaphragmas eine deutliche Vergrößerung der scheinbaren Breite s.

Ein 50%iger Abschwächer A, in der Brennebene der Linse L_2 aufgestellt, wurde mit den Interferenzen auf die photographische Platte derart abgebildet, daß das Interferenzbild diametral in zwei Felder zerteilt wurde, deren Intensitäten sich wie 1:2 verhielten (Fig. 3). Das Interferenzfeld wurde von a bis b und von a' bis b' mit einem Mollschen Mikrophotometer durchphotometriert. Nur der innere Ring wurde für die Messung der Halbwertsbreite benutzt, weil in diesem die Dispersion am größten ist. Eine Vergleichung der Photometerkurven an den Stellen p und p', gibt ohne weitere Kenntnis der Schwärzungskurve die Halbwertsbreite der Linie in Zentimeter auf dem photographischen Registrierpapier: man hat nur die Breite der Kurve p' auf der Scheitelhöhe der Kurve p zu messen. Die Stellen q und q' geben eine unabhängige Messung. Zur Vermeidung eines Fehlers beim Photometrieren der ge-

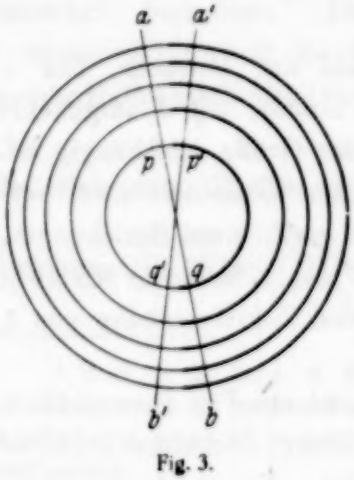


Fig. 3.

krümmten Interferenzringe wurde die Höhe des Photometerspaltes genügend klein gewählt. Zur Berechnung der Halbwertsbreite in Ångström-Einheiten benutzten wir die Formel

$$\frac{d\lambda}{2\,r\,dr} = \frac{\Delta\lambda}{r_2^2 - r_1^2},$$

wo r_1 und r_2 die Radien von zwei aufeinanderfolgenden Ringen auf dem Registrierpapier, r den Radius des gemessenen Ringes, dr die gemessene Halbbreite auf dem Registrierpapier, $d\lambda$ die scheinbare Halbbreite in Ångström-Einheiten (s), $\Delta\lambda$ den Abstand zweier Ordnungen in Ångström-Einheiten bedeuten. Die Messungen ergaben das Resultat:

d	s
0,5 cm	0,0392 Å
1,0 „	0,0232 Å
1,5 „	0,0185 Å

Nennen wir weiterhin a_1 die Apparatbreite für $d = 1$ cm, so ist diese für $d = 0{,}5$ cm und $d = 1{,}5$ cm $2\,a_1$ bzw. $\frac{2}{3}\,a_1$. Nach den Gleichungen (5) und (6) ist also

$$\begin{aligned} 0{,}0392^2 &= 4\,a_1^2 + 2{,}15\,b^2, \\ 0{,}0232 &= 0{,}80\,a_1 + 0{,}81\,b, \\ 0{,}0185 &= 0{,}80 \times \tfrac{2}{3}\,a_1 + 0{,}81\,b. \end{aligned}$$

Die Lösung dieser drei Gleichungen ist

$$\begin{aligned} a_1 &= 0{,}0176\ \text{Å}, \\ b &= 0{,}0114\ \text{Å}. \end{aligned}$$

Es ist natürlich ein glücklicher Zufall, daß diese Werte nahezu die drei Gleichungen befriedigen. Eine Schätzung der wahrscheinlichen Fehler in s ergibt:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0{,}0176 \pm 0{,}0003\ \text{Å}, \\ b &= 0{,}0114 \pm 0{,}0008\ \text{Å}. \end{aligned}$$

5. Betrachten wir zuerst die gefundene wahre Breite $b = 0{,}0114$. Da wir angenommen haben, daß diese Breite ihre Entstehung hauptsächlich dem Dopplereffekt der Wärmebewegung verdankt, ist es notwendig, zu prüfen, ob diese Annahme berechtigt ist.

Die Temperatur des leuchtenden Cd-Dampfes ist durch die Stromwärme sicher höher als die im Ofen gemessene Temperatur von 390° C. Es ist also zu erwarten, daß eine wahre Breite gefunden werden muß, die größer ist als die mit 390° C übereinstimmende Halbbreite. Berechnen

wir letztere, so finden wir 0,0107 Å. einen Wert, welcher innerhalb der Meßfehler mit der gefundenen Breite b übereinstimmt. Außer dem Temperaturunterschied außerhalb und innerhalb der Cadmiumröhre kann auch die Selbstabsorption eine geringe Vergrößerung der Halbbreite verursacht haben[1]. Die Übereinstimmung ist so gut, daß aus unseren Messungen folgt, daß die Breite der roten Cd-Linie, wie die von uns verwendete Lichtquelle sie ergab, nahezu ganz dem Dopplereffekt zuzuschreiben ist[2].

6. An zweiter Stelle wollen wir die Apparatbreite $a_1 = 0{,}0176$ betrachten. Nach Gleichung (4) erhält man diesen Wert bei einem Reflexionskoeffizienten $\tau = 0{,}76$ der Silberschicht. Direkte Messungen ergaben jedoch $\tau = 0{,}80$, was einer Apparatbreite $a_1 = 0{,}0147$ Å entspricht.

Dieser Unterschied ist der Unvollkommenheit der Interferometerplatten zuzuschreiben. Die Intensitätsverteilung für exakt monochromatisches Licht wird nicht durch (3):

$$J(\gamma) = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau\gamma^2},$$

sondern durch

$$J_1(\gamma) = \frac{1}{O}\int \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau(\gamma + \delta\gamma)^2}\, dO$$

bestimmt ($\delta\gamma$ ist die Phasenabweichung, welche die Unebenheit der Platte an der Stelle des Oberflächenelementes dO verursacht). Da in der Praxis die Abweichungen immer klein sind, ist eine Entwicklung nach $\delta\gamma$ erlaubt:

$$J_1(\gamma) = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \tau\gamma^2} + m^2 \frac{3\varepsilon^2\tau^2\gamma^2 - \varepsilon^4\tau}{(\varepsilon^2 + \tau\gamma^2)^3}. \qquad (7)$$

m^2 ist das mittlere Quadrat der Phasenabweichung

$$(m^2 O = \int (\delta\gamma)^2\, dO).$$

Berechnen wir aus (7) wieder die Halbbreite $2\gamma_h$, so finden wir

$$\gamma_h^2 = \frac{\varepsilon^2}{\tau} + 3m^2.$$

---

[1] Bei höherer Dampfdichte und Stromstärke war die Linie deutlich doppelt durch Selbstabsorption.

[2] Vorläufige Messungen der wahren Breite der Linie $\lambda = 5461$ und ihrer Satelliten in einer Quarzquecksilberlampe, sowie der Linie $\lambda = 5876$ von He in einer Geisslerröhre haben gezeigt, daß auch ihre Breite hauptsächlich dem Dopplereffekt zuzuschreiben ist.

Die Apparatbreite a_f der fehlerhaften Platten findet man hieraus im Wellenlängenmaß zu

$$a_f^2 = a^2 + \frac{12\,\Delta^2\,\lambda^2}{d^2}, \tag{8}$$

wo Δ^2 das mittlere Quadrat der Abweichung des Plattenabstandes d bedeutet.

Substituieren wir hierin für a_f den aus den Messungen abgeleiteten Wert 0,0176 Å, und für a den aus $T = 0{,}80$ berechneten Wert 0,0147 Å, so finden wir

$$\Delta = 5 \times 10^{-7}\,\text{cm} \quad (m = 0{,}093).$$

Δ gibt die Größenordnung der Abweichungen senkrecht auf der Platte. Über welche Oberflächengebiete sich diese Abweichungen ausdehnen, läßt sich aus dem Vorigen nicht entscheiden. Jedoch ist vorausgesetzt, daß die Abmessungen dieser Gebiete groß gegen die Wellenlänge sind. Ist dies nicht der Fall, so geben die Fehler keine Verbreiterung der Linie, sondern einen kontinuierlichen Untergrund zwischen den Linien. Experimentell war ein derartiger Untergrund nicht nachweisbar.

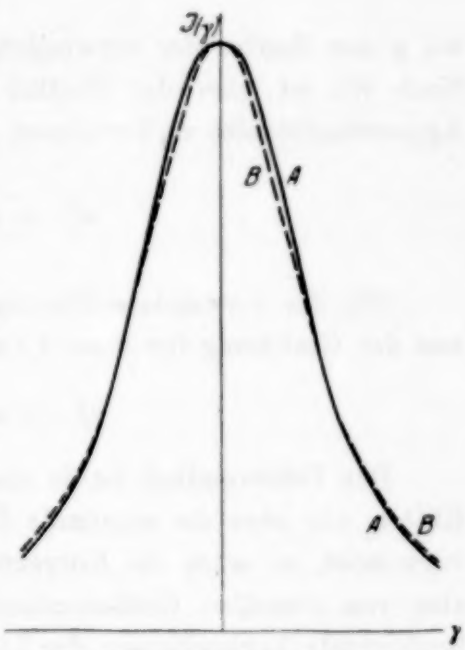


Fig. 4.
A fehlerhafte Platte $\tau = 0{,}80$
B ideale „ $\tau = 0{,}76$.

Eine Folge der Fehler der Platten ist, daß die durch Gleichung (3) angegebene Intensitätsverteilung nicht die richtige ist, auch wenn wir in diese Gleichung den effektiven Reflexionskoeffizienten $\tau = 0{,}76$ substituieren. Die richtige Verteilung gibt Gleichung (7) mit $\tau = 0{,}80$ und $m = 0{,}093$. Wie jedoch aus Fig. 4 ersichtlich, ist der Unterschied zwischen diesen Verteilungen sehr klein. Die Halbwertsbreiten stimmen selbstredend überein; in der Nähe des Intensitätsmaximums ist aber die gebrauchte Kurve (*B*) etwas schmaler als der Wirklichkeit (*A*) entspricht. Deshalb ist die gefundene Apparatbreite $a_1 = 0{,}0176$ Å etwas zu klein angenommen, und ist also $b = 0{,}0114$ Å als eine obere Grenze der wahren Breite der Linie zu betrachten.

Auch ohne Messungen war durch eine qualitative Beobachtung der Interferenzen auf Fehler der Platten zu schließen. Die Linien verschmälerten sich bedeutend bei Verkleinerung der benutzten Apertur der Interferometerplatten Wären die Fehler nach dem Zufall über die Oberfläche der Platten verteilt, so wäre dies nicht zu erwarten. Wir müssen also schließen, daß die Platten außer unregelmäßigen Fehlern auch eine mehr oder weniger regelmäßige Krümmung aufweisen. In der Tat zeigten die Interferenzlinien gleicher Dicke in einer dünnen keilförmigen Luftschicht zwischen den Platten eine geringe Krümmung. Die Abweichung dieser Interferenzlinie von einer Geraden betrug $\pm 0{,}1$ Ordnung für $\lambda = 5461$ Å. Hieraus folgt, daß, wenn wir einfachheitshalber die eine Platte als ideal flach, die andere jedoch als kugelförmig betrachten, der letzteren ein Krümmungsradius R von ungefähr 18 km zuzuschreiben ist. Nun ist

$$\Delta = \frac{\varrho^2}{4R\sqrt{3}},$$

wo ϱ den Radius der verwendeten Öffnung des Interferometers bedeutet. Nach (8) ist also der Einfluß der regelmäßigen Krümmung auf die Apparathalbbreite zu berechnen aus

$$a_f^2 = a^2 + \frac{\varrho^4 \lambda^2}{4R^2 d^2}.$$

Für die verwendete Öffnung des Interferometers ($\varrho = 0{,}5$ cm) folgt aus der Gleichnng für $d = 1\,c\pi$:

$$a_f^2 = a_1^2 + 0{,}000\,45^2.$$

Der Fehlereinfluß ist in diesem Falle gegen a_1^2 zu vernachlässigen. Hätten wir aber die maximale Öffnung des Interferometers ($\varrho = 2\,cm$) verwendet, so wäre die Korrektion $4^4 = 256$ mal größer gewesen und also von derselben Größenordnung wie a_1^2, was die bei dieser Öffnung beobachtete Verbreiterung der Linien erklärt. Der Unterschied zwischen der beobachteten und der aus dem Reflexionskoeffizienten berechneten Apparatbreite muß also unregelmäßigen Fehlern der Platten zugeschrieben werden.

Wenn man einmal aus den Beobachtungen irgend einer Linie in der oben beschriebenen Weise den mittleren Fehler Δ der Platten bestimmt hat, kann man nach Gleichung (8) die Apparatbreite des fehlerhaften Apparates für eine andere Wellenlänge berechnen. Dazu braucht man

aber die Kenntnis der Größe $a = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\tau}$, welche man durch eine Messung des Reflexionsvermögens der Silberschicht bestimmen kann. Aus der scheinbaren Breite s einer Linie dieser anderen Wellenlänge bei einem Abstand d der Platten, kann man dann weiter nach Gleichung (5) oder (6) die wahre Breite dieser Linie finden. Es sind dann mehrere Messungen von s bei verschiedenen Abständen d überflüssig.

Nachtrag bei der Korrektur. Die sehr schmalen Linien gleicher Dicke in einer dünnen Luftschicht zwischen den versilberten Platten gestatteten uns, die Plattenfehler zu beurteilen. In der Tat hatten diese die nach S. 67 vorhergesagte Größenordnung. Ob die Fehler durch Unebenheit der Platten oder durch Unregelmäßigkeit der Versilberung verursacht werden, kann man ohne weiteres nicht entscheiden.

Über die Messung von Dielektrizitätskonstanten absorbierender Flüssigkeiten[1].

Von **Bodo Volgt** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Aus der zweiten Drudeschen Methode wird eine „Differenzmethode" für zwei Kondensatoren zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ausgearbeitet und ihre praktische Anwendbarkeit im Bereich hoher Dielektrizitätskonstanten an wässerigen Alkalichloridlösungen, im Bereich niedriger Dielektrizitätskonstanten an der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten und des Absorptionskoeffizienten von Glyzerin bei einer Wellenlänge von 44,4 cm erprobt. Die Ergebnisse werden mit schon vorliegendem Material verglichen.

P. Drude[2] gelangt in der Beschreibung seiner sogenannten „zweiten Methode" zu den beiden für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (D. K.) fundamentalen Ausdrücken

$$\varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 + 1 - 2a}{a^2 + b^2 + 1 + 2a}, \tag{1}$$

$$\operatorname{tg} \frac{4\pi l}{\lambda} = \frac{2b}{a^2 + b^2 - 1}, \quad 0 < l < \frac{\lambda}{4}, \tag{2}$$

worin

$$a = 2c\sigma\lambda\delta, \qquad b = \delta_0 + \varepsilon\delta, \qquad \varepsilon = \text{D. K.},$$

ϱ^2 das Reflexionsvermögen des Meßkondensators, $c = 3 \cdot 10^{10}$,
σ die Leitfähigkeit der Substanz (elektromagn. gemessen),
λ die Wellenlänge in Zentimetern,
δ_0, δ die Konstanten des Kondensatorkölbchens und
l die Einstellung in dem von Drude festgelegten Sinne bedeuten.

Will man die Drudesche Methode zur Untersuchung von normal absorbierenden Körpern verwenden, so hat man nur l und σ einzeln zu messen und aus a und b das ε zu berechnen.

Verhält sich aber das Medium im Kölbchen anomal absorbierend, so muß man l und ϱ^2 bestimmen, woraus sich die D. K. und der Absorptionskoeffizient berechnen lassen. ϱ^2 wurde von Drude, der als Wellenindikator eine Leuchtröhre benutzte, aus dem mehr oder minder starken Aufleuchten dieser Röhre geschätzt, indem die gleiche Leucht-

[1] Auszug aus der Berliner Dissertation, Sommer 1927.
[2] P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

stärke, wie sie bei dem anomal absorbierenden Körper auftrat, durch eine Salzlösung bekannter Leitfähigkeit in dem gleichen, eventuell aber auch in einem anderen Kondensator erzeugt wurde. Als Salzlösungen dienten Lösungen von $NaCl$ und $CuSO_4$ in Wasser.

Hat man die Vergleichslösung gefunden, so berechnet man nach Drude das ϱ^2, wobei man die D. K. der Salzlösung gleich der des Wassers setzt, und erhält die D. K. des Mediums.

Die zweite Drudesche Methode in der beschriebenen Form wurde auf leitende Flüssigkeiten von R. Fürth[1] und R. Bock[2], neuerdings auch von Hellmann und Zahn[3] angewendet.

Bei dem Verfahren von Drude bestehen folgende zwei Mängel:

1. Die Annahme von Drude, daß die D. K. der Lösung gleich der des Lösungsmittels gesetzt werden könne, erscheint im Hinblick auf die neueren Untersuchungen unsicher.

2. Es ist sehr fraglich, ob man bei gleichen Leuchtstärken, erhalten mit dem zu untersuchenden Medium und der Salzlösung, auch auf gleiche Absorption schließen darf, wenn die Einstellungen l_{Medium} und $l_{\text{Salzlösung}}$ voneinander verschieden sind, was meistens der Fall ist.

Unter Berücksichtigung beider Punkte wurde daran gedacht, daß eine direkte Bestimmung des ϱ^2 möglich wäre; dahingehende Versuche schlugen aber sämtlich fehl, weil sich niemals ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem zu erwartenden und dem experimentell bestimmten ϱ^2 ergab.

Aus diesem Grunde mußte ein anderer Weg gefunden werden, der die experimentelle Bestimmung von ϱ^2 umging.

Zur Bestimmung der D. K. ε benutzen wir nur noch Gl. (2) allein; hier sind im Falle absorbierender Körper a und b, oder σ und ε die beiden Unbekannten. Nehmen wir für die Untersuchung einer Substanz zwei Kölbchen, so erhalten wir zwei Gleichungen der Gestalt (2), aus denen σ und ε berechnet werden können. Wenn

Kölbchen 1 die Konstanten δ_1, δ_{01} hat und die Einstellung l_1 liefert,

Kölbchen 2 die Konstanten δ_2, δ_{02} hat und die Einstellung l_2 liefert,

berechnet sich durch Elimination von σ die D. K. zu

$$\varepsilon = \frac{\delta_1^2 (1 + 2\,\delta_{02}\,\operatorname{ctg}\alpha_2 - \delta_{02}^2) - \delta_2^2 (1 + 2\,\delta_{01}\,\operatorname{ctg}\alpha_1 - \delta_{01}^2)}{2\,\delta_1\,\delta_2\,\{\delta_2\operatorname{ctg}\alpha_1 - \delta_1\operatorname{ctg}\alpha_2 + \delta_1\,\delta_{02} - \delta_2\,\delta_{01}\}}. \quad (3)$$

[1] R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 63, 1923.

[2] R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 534, 1925.

[3] H. Hellmann und H. Zahn, Phys. ZS. **27**, 636, 1926; Ann. d. Phys. **80**, 191, 1926 und **81**, 711, 1926.

Gl. (4) ist die gesuchte allgemeine „Differenzformel". Entsprechend folgt ein Ausdruck für σ; jedoch ist es einfacher, wenn nötig, σ aus einer der beiden Gleichungen (2) zu berechnen.

Hat man zwei Kölbchen mit großem δ_ν, so kann bisweilen $\delta_{0\nu}$ $(\nu = 1, 2)$ vernachlässigt werden, und man erhält als einfachere Näherungsformel:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\,\frac{\delta_1^2 - \delta_2^2}{\delta_1\delta_2\{\delta_2 \operatorname{ctg}\alpha_1 - \delta_1 \operatorname{ctg}\alpha_2\}}. \tag{4}$$

Berechnen wir nun den Fehler, den ε erleidet, wenn l_1 mit dem Fehler Δl_1 und l_2 mit dem Fehler Δl_2 behaftet ist, d. h. α_1 um den Betrag $\Delta\alpha_1$ und α_2 um den Betrag $\Delta\alpha_2$ hin und her schwanken.

Wir betrachten ε als Funktion von α_1 und α_2 und erhalten durch vollständige Differentiation unter Konstanthaltung von δ_1, δ_2, δ_{01}, δ_{02} in ausführlicher Schreibweise

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = {} & \delta_2 d\alpha_1 (1+\operatorname{ctg}^2\alpha_1)\left[\frac{2\delta_2\delta_{01}}{\delta_1^2(1+2\delta_{02}\operatorname{ctg}\alpha_2-\delta_{02}^2)-\delta_2^2(1+2\delta_{01}\operatorname{ctg}\alpha_1-\delta_{01}^2)}\right.\\ & \left. + \frac{1}{\delta_2\operatorname{ctg}\alpha_1-\delta_1\operatorname{ctg}\alpha_2+\delta_1\delta_{02}-\delta_2\delta_{01}}\right]\\ & - \delta_1 d\alpha_2 (1+\operatorname{ctg}^2\alpha_2)\left[\frac{2\delta_1\delta_{02}}{\delta_1^2(1+2\delta_{02}\operatorname{ctg}\alpha_2-\delta_{02}^2)-\delta_2^2(1+2\delta_{01}\operatorname{ctg}\alpha_1-\delta_{01}^2)}\right.\\ & \left. + \frac{1}{\delta_2\operatorname{ctg}\alpha_1-\delta_1\operatorname{ctg}\alpha_2+\delta_1\delta_{02}-\delta_2\delta_{01}}\right]\end{aligned} \tag{5}$$

wobei $d\alpha_\nu = \dfrac{4\pi}{\lambda}\, dl_\nu$ ist $(\nu = 1, 2)$.

Vernachlässigt man hier δ_{01} und δ_{02}, so wird aus (5)

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\delta_2 d\alpha_1 (1+\operatorname{ctg}^2\alpha_1)}{\delta_2\operatorname{ctg}\alpha_1 - \delta_1\operatorname{ctg}\alpha_2} - \frac{\delta_1 d\alpha_2 (1+\operatorname{ctg}^2\alpha_2)}{\delta_2\operatorname{ctg}\alpha_1 - \delta_1\operatorname{ctg}\alpha_2}. \tag{6}$$

$100 \cdot \dfrac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ ergibt die prozentische Unsicherheit von ε.

Die Genauigkeit der Messungen hängt offensichtlich von der Wahl der Kölbchen ab. Eine eingehende Betrachtung (siehe Dissertation) zeigt folgendes: Wählt man die Kapazität 2 so, daß $\left\{\begin{matrix} l_2 = \dfrac{\lambda}{16} \\ l_2 = \dfrac{\lambda}{8} \\ l_2 = \dfrac{3\lambda}{16} \end{matrix}\right\}$ ist, so muß

zwecks Erzielung eines möglichst kleinen prozentischen Fehlers von ε die Kapazität 1 $\left\{\begin{array}{c} l_1 = \frac{3\lambda}{16} \\ l_1 = \frac{\lambda}{16} \text{ oder } \frac{3\lambda}{16} \\ l_1 = \frac{\lambda}{16} \end{array}\right\}$ ergeben. Bisweilen wird man freilich bei $l = \frac{3\lambda}{16}$ weniger gern arbeiten, da der Ausschlag im Resonanzfalle eventuell zu klein wird. Dann bleibt die stets anwendbare Kombination als vorteilhafteste übrig, für die der günstigste Meßbereich im Kölbchen 2 bei $\frac{\lambda}{8}$ und im Kölbchen 1 bei $\frac{\lambda}{16}$ liegt. Die Behandlung der gleichen Frage für den Fall leitender Medien bringt keine prinzipielle Änderung obiger Ergebnisse.

Erwähnt sei hier, daß man im allgemeinen zur Berechnung von $\left|\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\right|$ fast immer δ_{01} und δ_{02} vernachlässigen kann.

Versuchsanordnung.

Die elektrischen Wellen wurden mittels Löschfunkenstrecke nach dem Muster des Mieschen[1] Senders[2 3] in einer Kombination eines mittelgroßen Induktoriums und eines Turbinenunterbrechers mit Leuchtgasatmosphäre hergestellt. Die Funkenstrecke brannte gleichfalls in Leuchtgas, das zuvor in einem mit P_2O_5 gefüllten Rohre energisch getrocknet war. Als Elektroden dienten Messingschrauben; ihr Abstand betrug bei der verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 44{,}4$ cm etwa 0,04 mm; zu seiner bequemen Regulierung wurde an der einen Elektrodenschraube ein Glasstäbchen angekittet, das vor einer auf steifem Karton aufgezeichneten Skale stand.

In Abänderung der Drudeschen Anordnung wird bei vorliegender Apparatur das Kölbchen festgehalten und der Erregerkreis, die reflektierende Brücke auf dem Meßkreis und der Indikator verschoben, weil an dem Drudeschen Modell eine unveränderliche Lage des Kölbchens nicht gewährleistet ist. Alle drei Teile sind, wie die in Fig. 1 wiedergegebene perspektivische Zeichnung lehrt, auf einem Schlitten befestigt, der in

[1] G. Mie, Phys. ZS. **11**, 1035, 1910.
[2] H. Rukop, Ann. de Phys. **42**, 489, 1913.
[3] R. Weichmann, ebenda **66**, 501, 1921.

einer Präzisionsführung leicht und erschütterungsfrei mit Hilfe eines Maßstabes mit Nonius auf $^1/_{10}$ mm genau verschoben werden kann. Den Meßkreis bilden zwei Messingröhren mit der lichten Weite von 1,6 mm und dem äußeren Durchmesser von 2,5 mm; sie befinden sich 10 cm über dem Schlitten und durchsetzen eine als reflektierende Brücke dienende, etwa 4 mm dicke, auf der einen Seite plangedrehte Messingplatte mit einem

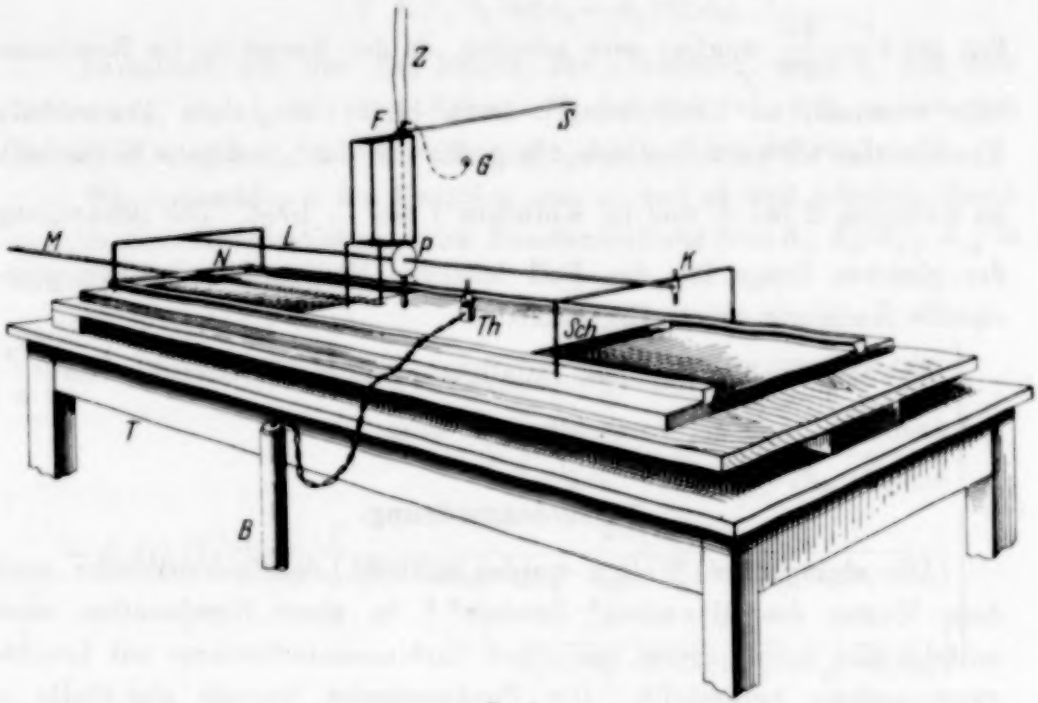


Fig. 1.

Durchmesser von 50 mm. In den Plattenbohrungen werden sie zwecks möglichst guter Kontaktgabe durch kleine Messingbacken ständig nach oben gedrückt. Die freien Enden der Lecherröhren liegen auf einem Pertinaxstreifen auf, der selbst wieder auf zwei Hartgummistützen aufgepflockt ist; der Streifen ruft nachweislich keine Störungen hervor. Zum Anschluß der Kölbchen wird in das Innere der Lecherröhren je ein langer Messingdraht gebracht, an den ein Messingbolzen mit kleiner Rille und Greifbacke (höchstens 1 mm dick) angelötet ist, wie Fig. 2 zeigt. Am entgegengesetzten Ende ragen die Drähte aus dem Lechersystem heraus und können durch eine Spannvorrichtung die Bolzen mit dem angeschlossenen Drahtbügel oder Kölbchen fest anziehen.

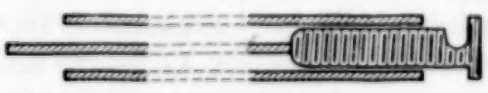


Fig. 2.

Die Lage des Kölbchens auf dem Meßkreis muß beachtet werden; so ruft z. B. eine seitliche Verschiebung des Kölbchens von der mittleren Lage um etwa 0,4 cm eine Änderung der Plattenstellung um 0,11 cm hervor. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wurden die Platindrähte so gekürzt, daß sie mit den außenseitigen Rohrwandungen abschlossen.

Wie aus Fig. 1 weiter ersichtlich ist, sind Erregerkreis und Indikator verhältnismäßig lose an den Meßkreis gekoppelt. Von diesem hat der Erregerkreis einen Abstand von etwa 225 mm. Die Löschfunkenstrecke und der Siebkreis befinden sich in einem Gestell aus Hartgummi und Holz unter Vermeidung irgendwelcher unnötigen Metallteile. Die verwendete Wellenlänge betrug 44,4 cm. Der Indikator besteht aus einem mit dem Schlitten mitgeführten Thermoelement, das an einer durch das Experiment bestimmten Stelle in sehr loser Kopplung unter dem Meßkreis steht. Es ist ein von Leybold hergestelltes Hochvakuumthermoelement, an dessen einem Paar Drahtenden, durch einen kleinen Hartgummiständer gehalten, zwei etwa 1 cm lange Röhrchen aus dem gleichen Material, wie beim Meßkreis, angelötet sind, dessen anderes Paar Drahtenden an ein ebenfalls von Leybold bezogenes Drehspulspiegelgalvanometer mit magnetischem Nebenschluß gelegt ist. Der innere Widerstand des Galvanometers beträgt ungefähr 20 Ohm, die Empfindlichkeit bei dem benutzten Skalenabstand von 4,3 m $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. Die zum Galvanometer führende Doppelleitung liegt isoliert in einem zur Erde abgeleiteten Metallrohr. Die obersten Enden der am Thermoelement angelöteten Messingröhrchen haben einen Abstand von 10 mm vom Meßkreis. Es wurde ballistisch gearbeitet.

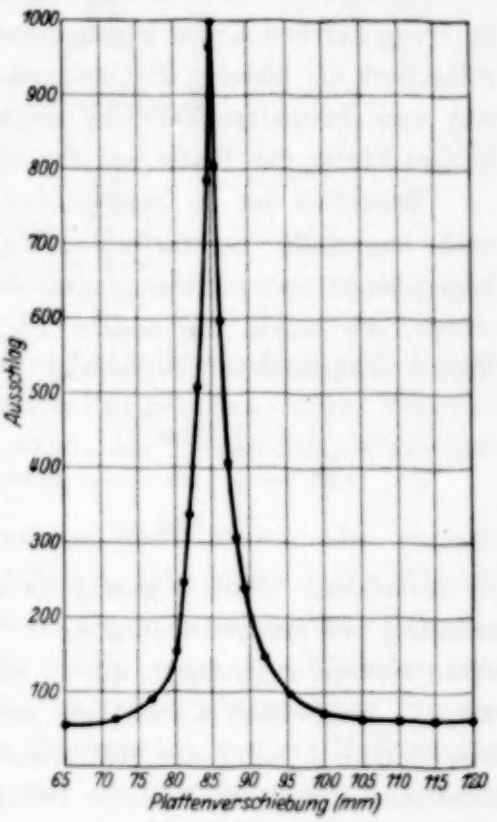


Fig. 3. Resonanzkurve.

Die gegenseitige Kopplung von Erregerkreis, Meßkreis und Thermoelement und ihr Einfluß auf die gemessenen Werte von δ und δ_0 wurde so untersucht, daß bei einer gewissen Kopplung von Erreger und Meß-

kreis die Kopplung des Thermoelementes variiert, jedesmal die Wellenlänge, die Einstellung mit Luft und Wasser in einem Kölbchen gemessen und diese Manipulation bei verschiedenen Erreger-Meßkreis-Kopplungen ausgeführt wurde. Die Grenze, von der ab eine Änderung der so bestimmten Werte von δ und δ_0 nicht mehr feststellbar war, wurde für die Versuchsanordnung als endgültige Stellung genommen. Wie sich später zeigen wird, gilt diese Grenze aber nur für Isolatoren.

Erregerkreis, Meßkreis und Thermoelement liegen genau vertikal übereinander.

Die mit der vorstehend beschriebenen Apparatur erhaltene Resonanzkurve gibt Fig. 3 wieder. Das Dämpfungsdekrement ist gleich 0,06.

Infolge des in sich stabilen Aufbaues der Apparatur ist eine Verlagerung der drei Kreise gegeneinander so gut wie ausgeschlossen. Ferner reflektiert die massive Plattenbrücke praktisch sämtliche Energie, so daß, wie auch besondere Versuche zeigten, keine Rückwirkung des Lecherkreises hinter der Platte auf den eigentlichen Meßkreis eintritt.

Bezüglich der zu benutzenden Kapazitäten wurden sehr viele Versuche angestellt. So war beabsichtigt, den Kondensator dem von Nernst[1] angegebenen nachzubilden, indem die eine Elektrode als Napf ausgebildet wurde, wo hinein die andere Elektrode als Stift ragte, um die von Nernst beanstandete Verbindung

$$\text{Pt} - \left|\begin{matrix}\text{Glas}\\ \text{Pt}\\ \text{Glas}\end{matrix}\right| - \text{Flüssigkeit} - \left|\begin{matrix}\text{Glas}\\ \text{Pt}\\ \text{Glas}\end{matrix}\right| - \text{Pt}$$

zu vermeiden. Jedoch gelang es nicht, derartig kleine Verhältnisse zu erhalten, wie sie notwendig sind. Auch verschiedene andere Kölbchenarten wurden ausprobiert, die im einzelnen zu beschreiben zu weit führen würde. Schließlich wurde dann aus technischen Gründen wieder zu den von Drude angegebenen Kölbchen zurückgekehrt, da sie für den beabsichtigten Zweck die einzige Untersuchungsmöglichkeit boten, mit der Änderung, daß das Einschmelzglas gänzlich vermieden und die Kölbchen aus Jenaer Glas 16, III. (Normalthermometerglas) hergestellt wurden.

Für die Untersuchungen an wässerigen Elektrolytlösungen wurden Kölbchen der Form Fig. 4a benutzt, die eine äußerst kleine Kapazität haben, für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der D. K. des Glycerins solche der Form Fig. 4b, die eine sehr große Kapazität besitzen.

[1] W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **14**, 633, 1894.

Nach Empfang der Kölbchen vom Glasbläser wurden diese lange Zeit ausgekocht. Bei jeder einzelnen Messung wurde darauf geachtet, daß das Kölbchen außen gut getrocknet, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vorher mehrere Male durchspült, der Sicherheit halber, wenn es auch nachweislich nichts ausmachte, stets bis zu gleicher Höhe im Kölbchenhals gefüllt und die Temperatur vor und nach der Messung festgestellt und gemittelt wurde.

Die Temperatur im Kölbchen wurde mit einem Cu-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle sich in dem zu unter-

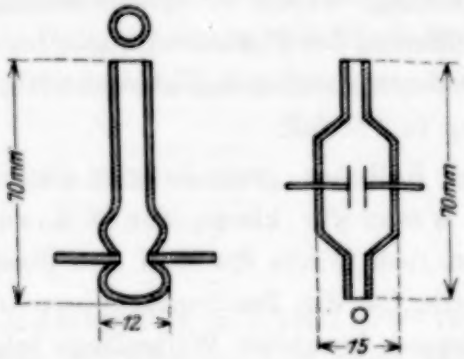


Fig. 4a. Fig. 4b.

suchenden Medium befand, dessen andere Lötstelle in einem mit Wasser gefüllten Dewargefäß auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Während einer jeden Einstellung auf Resonanz wurde das Thermoelement aus dem Kölbchen entfernt.

Die Regelung der Temperatur geschah durch kalten oder warmen Luftstrom. Für die Abkühlung des Kölbchens lieferte eine an die Wasserleitung angeschlossene Luftpumpe Preßluft, die, in einem zweifach U-förmig gebogenen Glasrohr durch flüssige Luft gekühlt, gegen das Kölbchen ausgestoßen wurde. Die durch das Rohr bisweilen mitgerissenen Schneeteilchen wurden mittels eines kleinen Papiersiebes vor der Rohröffnung vom Kölbchen ferngehalten. Freilich war ein Beschlagen des Kölbchens unvermeidlich, woher auch, wie später ersichtlich, die verhältnismäßig hohe Fehlergrenze für diesen Temperaturbereich rührt; es war jedoch möglich, allzu starkes Beschlagen durch einen stärkeren und breiteren Luftstrom zu vermeiden, der von einer Ölkapselluftpumpe mit zwischengelegtem Ölfänger geliefert wurde.

Zwecks Erwärmung des Kölbchens wurde unter dieses eine durch eine Gasflamme erhitzte Asbestplatte in regulierbarem Abstande aufgestellt.

Auf diese Weise konnte bequem der Temperaturbereich von -20^0 C bis $+200^0$ C überstrichen werden. Jede einzelne Messung der Einstellung bei einer bestimmten Temperatur verlief bei möglichst geringem Temperaturgefälle unter Mittelwertnahme aus Anfangs- und Endtemperatur.

Messungen.

1. Wellenlängenmessung, Eichung der Kölbchen, Empfindlichkeit der Anordnung.

Die halbe Wellenlänge wurde bei Überbrückung der Lecherdrähte mit dem Bügel als Differenz der Plattenstellungen im zweiten und dritten Knoten gemessen. Dadurch kommen irgendwelche Korrektionen bezüglich der Plattenverkürzung in Fortfall.

Die Eichung der Kölbchen geschah unter alleiniger Benutzung der D. K. von Luft und Wasser für kleine, der D. K. von Luft und Aceton für große Kapazitäten. Als Werte der D. K. des Wassers fanden die aus Weichmanns[1] Tabelle für die Brechungsexponenten und Absorptionsindizes bei der vorliegend benutzten Wellenlänge folgenden Zahlen Verwendung, da Wasser[2], das in Glasgefäßen aufbewahrt wird, nach Weichmanns Messungen in diesem Teil des elektrischen Spektrums ein wenig anomal absorbiert. Als Wert der D. K. von Aceton wurde der von Drude angegebene übernommen.

Die Einstellungsempfindlichkeit wurde nach dem Beispiel von Walden[3], Ulich und Werner an der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der D. K. des Wassers geprüft. Es ergab sich im Mittel $-\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{d\vartheta} = 0{,}0044$, während Drude[4] 0,0045 fand. Hierbei konnte eine Änderung der Einstellung bis auf $\pm 0{,}01$ cm mit Sicherheit festgestellt werden.

---

[1] R. Weichmann, Ann. d. Phys. **66**, 501, 1921.

[2] G. Mie (Phys. ZS. **27**, 792, 1926) weist an Hand von Messungen E. Frankenbergers darauf hin, daß das von R. Weichmann gefundene Bandenspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern nicht eine dem Wasser eigentümliche Eigenschaft ist, sondern durch einen in dem untersuchten Wasser enthaltenen Stoff hervorgerufen wird ($Na\,H\,Si\,O_3$), der sich aus dem Glas des zur Aufbewahrung dienenden Glasgefäßes herauslöst. Die Erscheinung verschwindet, wenn das Wasser in ganz reinem Zustand in Jenaer Glas aufgehoben wird.

[3] P. Walden, H. Ulich und O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **115**, 177, 1925; **116**, 261, 1925.

[4] P. Drude, Wied. Ann. **59**, 17, 1896.

Um die oben skizzierte Methode auf ihre Brauchbarkeit zu erproben, wurden als Beispiel für hohe D. K. wässerige Salzlösungen bekannter Leitfähigkeit, für niedrige D. K. die Abhängigkeit der D. K. und des Absorptionskoeffizienten des Glycerins von der Temperatur untersucht.

2. Salzlösungen.

Zunächst wurden unter gleichen Versuchsbedingungen die Einstellungen gemessen, die Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum, destilliertes Wasser von Schering und gewöhnliches aus der Wasserleitung entnommenes Wasser ergaben. Es wurde beobachtet, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede in den Einstellungen bestehen. Die Leitfähigkeiten der drei Sorten Wasser betrugen, in elektromagnetischem Maße gemessen:

Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum . . $\sigma = 0{,}96 \cdot 10^{-14}$; $\vartheta = 20{,}7^0$
Destilliertes Wasser von Schering . . . $\sigma = 0{,}1 \cdot 10^{-13}$; $\vartheta = 20{,}7^0$
Wasser aus der Leitung . . . . . $\sigma = 0{,}3 \cdot 10^{-12}$; $\vartheta = 21{,}1^0$

Bis zu einer Leitfähigkeit $\sigma = 0{,}549 \cdot 10^{-12}$ ($\vartheta = 20{,}3^0$) bei einer 0,03 %igen wässerigen NaCl-Lösung tritt keine Änderung der D. K. auf. Bei dieser Leitfähigkeit weisen frühere Meßergebnisse schon eine bisweilen sehr große Erniedrigung vor[1]. So stellen Lattey[2] an wässeriger KCl-Lösung bei $\lambda = 4550$ cm, Walden, Ulich und Werner[3] gleichfalls an wässeriger KCl-Lösung bei $\lambda = 450$ cm und Sommer[4] an wässeriger KCl- und NaCl-Lösung bei $\lambda = 23000$ cm in Gebieten von teilweise noch geringerer Konzentration schon recht beträchtliche Erniedrigungen der D. K. fest (bei 0,005 molarer KCl-Lösung Lattey etwa 16 %, Walden, Ulich und Werner etwa 10 % extrapoliert, Sommer etwa 3,5 %). Auf diese Verschiedenheit der Ergebnisse und ihre möglichen Fehlerquellen weisen Hellmann und Zahn[5] hin, die nach einer neuen von ihnen ausgearbeiteten Methode für derartig geringe Konzentrationen auf eine ganz minimale, wenn überhaupt über die Fehlergrenzen hinausgehende Erniedrigung schließen zu dürfen glauben. Daß sich die D. K.

---

[1] Ein Überblick über die diesbezügliche Literatur ist bei P. Walden und H. Ulich (ZS. f. phys. Chem. **110**, 44, 1924) und bei O. Blüh (Phys. ZS. **27**, 226, 1926) zu finden.

[2] R. T. Lattey, Phil. Mag. **41**, 829, 1921.

[3] P. Walden, H. Ulich und O. Werner, a. a. O.

[4] E. Sommer, unveröffentlichte Diss., Berlin 1923.

[5] H. Hellmann und H. Zahn, Phys. ZS. **27**, 636, 1926; Ann. d. Phys. **80**, 191, 1926; **81**, 711, 1926.

einer Lösung mit zunehmender Konzentration irgendwie ändern wird, machen sowohl die vorliegenden Experimente als auch die theoretischen Betrachtungen[1] wahrscheinlich.

Zahn und Hellmann finden die Ursache der Diskrepanz in anscheinend zu fester Kopplung zwischen Erreger- und Meßkreis.

Diese Feststellung wurde auch an vorliegender Meßanordnung bei höheren Leitfähigkeiten gemacht. So wurden nämlich bei dem oben mit 225 mm angegebenen Abstande des Erregerkreises vom Meßkreis noch folgende Messungen für größeres σ ausgeführt, die in Tabelle 1 mit den eben besprochenen wiedergegeben sind und vom Standpunkt der nachfolgenden Kritik beurteilt werden müssen.

Tabelle 1 (bestimmt mit 2 Kölbchen).

K. 1: $\delta_1 = 0{,}0209$; $\delta_{01} = 0{,}168$; K. 2: $\delta_2 = 0{,}0082$; $\delta_{02} = 0{,}127$; $\lambda = 44{,}4$ cm

Gegenstand	p %	σ (el.-magn.)	ϑ^0 C	ε'
Leitfähigk., Wasser (Kahlbaum)	—	$0{,}96 \cdot 10^{-14}$	20,7	1
Destilliertes Wasser (Schering) .	—	$0{,}10 \cdot 10^{-13}$	20,7	1
Na Cl-Lösung	0,01	$0{,}180 \cdot 10^{-12}$	20,8	1
„ „	0,03	$0{,}549 \cdot 10^{-12}$	20,3	1
„ „	0,06	$0{,}119 \cdot 10^{-11}$	22,5	0,977
„ „	0,09	$0{,}165 \cdot 10^{-11}$	21,7	0,946
„ „	0,12	$0{,}246 \cdot 10^{-11}$	24,3	0,897
„ „	0,15	$0{,}310 \cdot 10^{-11}$	25,2	0,880
„ „	0,18	$0{,}374 \cdot 10^{-11}$	25,5	0,852
K Cl-Lösung	0,01	$0{,}190 \cdot 10^{-12}$	20,7	1

p % = p g wasserfreie Substanz auf 100 g Lösung, ϑ = Temperatur in C-Graden, ε' = D. K. bezogen auf Wasser = 1.

Bei obigen Versuchen wurden die Lösungen durch Abwägen der Salz- und Wassermenge hergestellt, ihre Leitfähigkeiten nach der üblichen Kohlrauschschen Methode gemessen und mit den Angaben von F. Kohlrausch[2] verglichen, die in guter Übereinstimmung mit denen von Weiland[3] stehen.

Wie aus Tabelle 1 klar ersichtlich ist, setzt die Abnahme von ε' plötzlich hinter $p \sim 0{,}03$ % ein. Das ließ Zweifel bezüglich der Echtheit der Erniedrigung der D. K. rege werden, die bei $p \sim 0{,}32$ % schon etwa 30 % betrüge. Daher wurde geprüft, ob die von Zahn und Hellmann nachgewiesene Erscheinung der durch immer noch zu starke Kopp-

[1] O. Blüh, ZS. f. Phys. **25**, 220, 1924; W. Hückel, Phys. ZS. **26**, 93, 1925; H. Sack, ebenda **27**, 208, 1926; Derselbe, ebenda **28**, 199, 1927.

[2] F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1885.

[3] Weiland, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 138, 1918.

lung vorgetäuschten Erniedrigung der D. K. den Grund dazu bildet. Es wurde eine wässerige NaCl-Lösung der Leitfähigkeit $\sigma = 0{,}29 \cdot 10^{-11}$ in Kölbchen 1 bei den Erreger-Meßkreisabständen von 225, 250 und 270 mm bei gleichzeitiger Kontrolle der δ- und δ_0-Werte gemessen. Eine weitere Verringerung der Kopplung war wegen Intensitätsabnahme unmöglich. Während l_{Luft} und l_{Wasser}, also δ und δ_0 nahezu konstant blieben, änderten sich die Einstellungen der Salzlösungen im Extremfalle um 0,8 mm.

Damit ist gezeigt, daß der Kurventeil für $p > 0{,}03\,\%$ quantitativ nicht verwertbar ist und zu Vergleichen mit der Theorie zahlenmäßig nicht verwendet werden kann.

3. Glycerin.

Die weitere praktische Anwendung der Gl. (3) wurde an der Bestimmung der D. K. und des Absorptionskoeffizienten von Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur erprobt. Glycerin ist sehr hygroskopisch; sein Wassergehalt wurde daher nach der Methode von Grün und Wirth[1] aus der Siedepunktsbestimmung festgestellt und ergab sich zu rund 1 %; das entspricht aber nach den Tabellen von Gerlach[2] bei 99 % — Glycerin einem spezifischem Gewicht von 1,263 bei 15° C. Das Glycerin hatte die Firma E. Merck, Darmstadt, als Glycerinum purissimum bidestillatum geliefert.

Die Untersuchung des Glycerins über den Temperaturbereich von $-20°$ C bis $+200°$ C hin mußte in vier Kölbchen verschiedener Kapazitäten vorgenommen werden, wobei für die einzelnen Intervalle je zwei Kapazitäten folgendermaßen miteinander kombiniert wurden:

Von $-20°$ C bis $+20°$ C.

Kölbchen I . . . $\delta = 0{,}3875$; $\delta_0 = 0{,}0937$
Kölbchen II . . . $\delta = 0{,}1528$; $\delta_0 = 0{,}122$

Von $+20°$ C bis $+60°$ C.

Kölbchen I . . . $\delta = 0{,}3875$; $\delta_0 = 0{,}0937$
Kölbchen III . . . $\delta = 0{,}1036$; $\delta_0 = 0{,}1047$

Von $+60°$ C bis $+200°$ C.

Kölbchen III . . . $\delta = 0{,}1036$; $\delta_0 = 0{,}1047$
Kölbchen IV . . . $\delta = 0{,}0482$; $\delta_0 = 0{,}0450$

Als Beispiel der Rechnung bringen wir erstens die Berechnung der D. K. für zwei bestimmte Temperaturen ($\vartheta = 20°$ C und $\vartheta = 60°$ C) in

[1] Ad. Grün und Th. Wirth, ZS. f. angew. Chem. **32**, 59, 1919.
[2] G. Th. Gerlach, ZS. f. analyt. Chem. **24**, 106, 1885.

den Tabellen 2 und 3, und zweitens die Berechnung für eine bestimmte Kölbchenkombination (K. III und K. IV) bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 4).

Die Werte in Tabelle 3 schwanken um rund 5 %, was für diesen Temperaturbereich bei Glycerin für $\lambda = 44{,}4$ cm äußerst günstig ist, können doch, wie später ersichtlich, im ungünstigsten Fall daselbst sogar Fehler bis zu 25 % auftreten, da man sich dicht am Absorptionsmaximum befindet.

Tabelle 2. $\vartheta = 20^0$ C.

Kölbchen	δ	δ_0	l(beob.) cm	Zähler	Nenner	ε
I	0,3875	0,0937	2,42	0,12191	0,02285	5,34
II	0,1528	0,122	5,30			
I	0,3875	0,0937	2,42	0,12126	0,02673	4,54
III	0,1036	0,1047	7,05			
II	0,1528	0,122	5,30	0,01012	0,00253	4,00
III	0,1036	0,1047	7,05			

Tabelle 3. $\vartheta = 60^0$ C.

Kölbchen	δ	δ_0	l(beob.) cm	Zähler	Nenner	ε
III	0,1036	0,1047	2,37	0,00789	0,00050	14,2
IV	0,0482	0,0450	5,20			
I	0,3875	0,0937	0,62	0,16422	0,01025	15,0
III	0,1036	0,1047	2,37			
I	0,3875	0,0937	0,62	0,14630	0,00924	15,8
IV	0,0482	0,0450	5.20			

Tabelle 4.

K. III. $\delta_1 = 0{,}1036$; $\delta_{01} = 0{,}1047$.
K. IV. $\delta_2 = 0{,}0482$; $\delta_{02} = 0{,}0450$. $\lambda = 44{,}3$ cm.

ϑ °C	K. III l (beob.) cm	K. IV l (beob.) cm	Zähler	Nenner	ε	$\varkappa$
60	2,37	5,20	0,007 89	0,000 50	14	0,43
70	2,13	4,68	0,007 95	0,000 44	18	0,38
80	2,10	4,47	0,008 00	0,000 38	21	0,32
90	2,10	4,40	0,008 02	0,000 36	22	0,30
100	2,15	4,45	0,008 03	0,000 36	22	0,29
120	2,27	4,60	0,008 02	0,000 36	22	0,26
140	2,40	4,75	0,008 03	0,000 36	22	0,22
160	2,55	4,93	0,008 03	0,000 36	22	0,17
180	2,69	5,09	0,008 02	0,000 37	22	0,14
195	2,80	5,20	0,008 02	0,000 37	22	0,11

Der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ wird nach Drude aus einem einzigen Kölbchen mittels $b = \delta_0 + \varepsilon\,\delta$, $\operatorname{ctg}\alpha$, $a^2 = 2\,b\operatorname{ctg}\alpha - b^2 + 1$ bestimmt als

$$\varkappa = \frac{a}{b' + \sqrt{b'^2 + a^2}},$$

wo $b' = b - \delta_0$. Fig. 5 bringt einige mit Glycerin in den jeweils angegebenen Kölbchen aufgenommene Resonanzkurven um das Maximum herum. Aus ihr ist der ganz bedeutende Unterschied der Einstellungs-

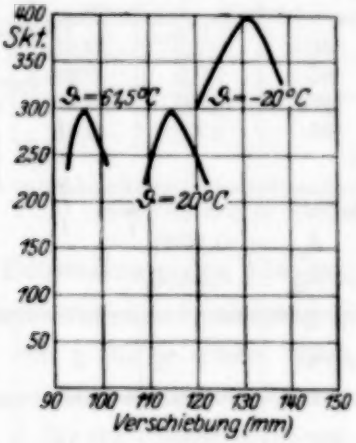


Fig. 5a.

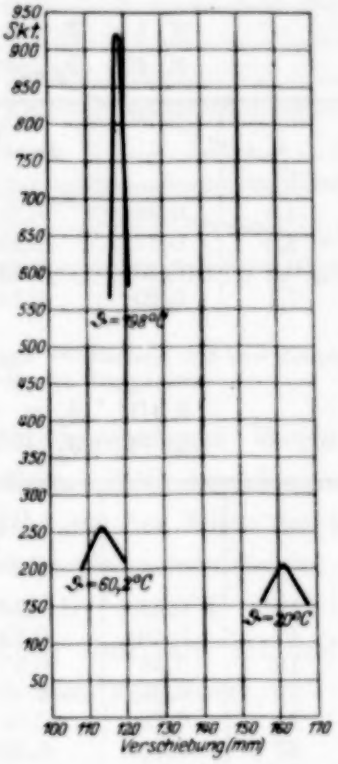


Fig. 5b.

genauigkeit bei den einzelnen Temperaturen ersichtlich. Sie liefert daher die Erklärung für die später berechnete hohe Fehlergrenze im Absorptionsbereich. In Fig. 5 sind als Abszissen die Maßstabteilungen in Millimeter und als Ordinaten die Ausschläge, auf Bügel = 1000 bezogen, aufgetragen.

Die Tabellen 5 bis 7 enthalten die beobachteten Werte der D. K. ε, des Absorptionskoeffizienten pro Wellenlänge $\varkappa$ und des Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter $\frac{2\pi\varkappa\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$.

Tabelle 5.

K. I. $\delta_1 = 0{,}3875$; $\delta_{01} = 0{,}0937$.
K. II. $\delta_2 = 0{,}1528$; $\delta_{02} = 0{,}122$.

ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$	ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$
— 15	3,4	0,14	0,04	+ 5	3,5	0,28	0,07
— 10	3,4	0,14	0,04	+ 10	4,0	0,27	0,08
— 5	3,4	0,15	0,04	+ 15	4,8	0,25	0,08
0	3,5	0,17	0,04				

Tabelle 6.

K. I. $\delta_1 = 0{,}3875$; $\delta_{01} = 0{,}0937$.
K. III. $\delta_2 = 0{,}1036$; $\delta_{02} = 0{,}1047$.

ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$	ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$
20	4,5	0,37	0,11	40	7,3	0,46	0,18
25	5,6	0,37	0,13	45	7,6	0,50	0,19
30	5,8	0,43	0,15	50	8,6	0,50	0,21
35	7,1	0,40	0,15	55	12,8	0,42	0,21

Tabelle 7.

K. III. $\delta_1 = 0{,}1036$; $\delta_{01} = 0{,}1047$.
K. IV. $\delta_2 = 0{,}0482$; $\delta_{02} = 0{,}0450$.

ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$	ϑ °C	ε	$\varkappa$	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$
60	14	0,43	0,23	130	22	0,24	0,16
65	17	0,40	0,23	135	22	0,22	0,15
70	18	0,38	0,23	140	22	0,22	0,15
75	19	0,36	0,22	145	22	0,20	0,14
80	21	0,32	0,21	150	22	0,20	0,13
85	22	0,30	0,20	155	22	0,20	0,13
90	22	0,30	0,20	160	22	0,17	0,11
95	22	0,29	0,20	165	22	0,15	0,10
100	22	0,29	0,19	170	22	0,14	0,09
105	22	0,28	0,19	175	22	0,15	0,10
110	22	0,27	0,18	180	22	0,14	0,09
115	22	0,25	0,17	185	22	0,12	0,08
120	22	0,26	0,17	190	22	0,12	0,08
125	22	0,25	0,17	195	22	0,11	0,07

Fig. 6 bringt den Verlauf von ε, $\varkappa$ und $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$. Die Kurven zeigen, daß die D. K. für Temperaturen kleiner als 0° C bis zum Nullpunkt (0° C) den konstanten Wert 3,4 besitzt, in dem Bereich von 0 bis 90° C auf 22 ansteigt und von dort ab bis 195° C sich nicht ändert. Aus dem Verlauf

der Kurve für den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ ist ersichtlich, daß in dem ganzen untersuchten Temperaturgebiet ein sehr starkes Absorptionsvermögen vorhanden ist, dessen Maximum bei 48° C liegt. Das Intervall von 0° bis 90° C wollen wir der Einfachheit halber mit „kritischer (Temperatur-) Bereich" bezeichnen.

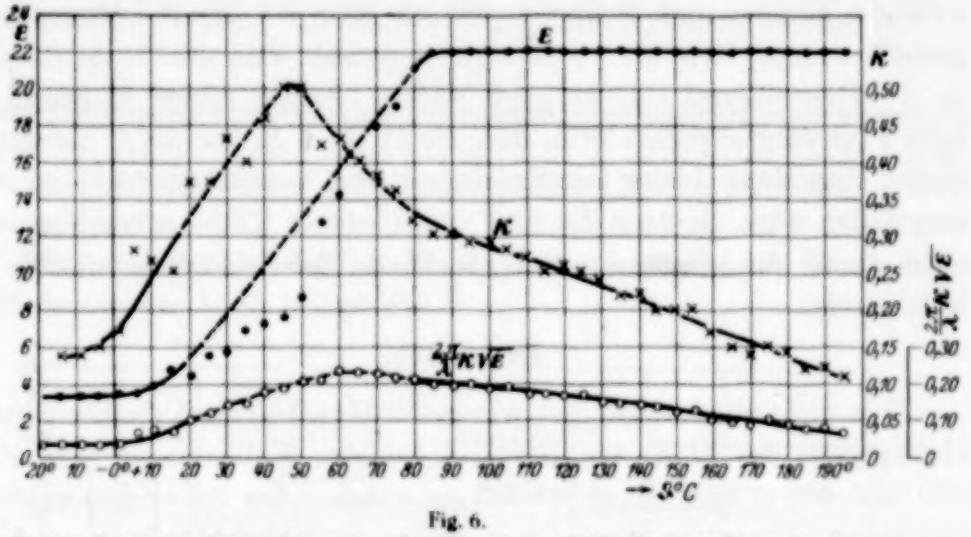


Fig. 6.
Dielektrizitätskonstante, Absorptionskoeffizient pro Wellenlänge und pro Zentimeter von Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der angegebenen Werte für die D. K. ziehen wir die Gleichung (5) zu Rate. Wir berechnen die Unsicherheit von ε für je einen Wert, ungefähr aus der Mitte der mit einer bestimmten Kölbchenkombination untersuchten Temperaturbereiche herausgegriffen, z. B. für die Temperaturen + 5° C, + 55° C und + 130° C. Folgende Tabelle 11 gibt über die Rechnung Auskunft. dl_1 und dl_2 sind die größten vorkommenden Abweichungen vom Mittelwert.

Tabelle 8.

ϑ ° C	Kölbchenkombination	l_1 cm	dl_1 cm	l_2 cm	dl_2 cm	Proz. Fehler abs. gen.
+ 5	K. I. K. II.	3,63	+ 0,25	6,75	+ 0,25	8 %
+ 55	K. I. K. III.	0,70	+ 0,025	2,75	— 0,05	25 %
+ 130	K. III. K. IV.	2,34	+ 0,010	4,68	— 0,015	2,3 %

Die Werte unter + 10° C und über + 90° C stehen mit hinreichender Genauigkeit fest, während dieses im Bereich von + 10° bis + 90° C nicht der Fall ist. Die verhältnismäßig großen Fehler im kritischen Bereich werden aber gerechtfertigt, wenn man bedenkt, daß infolge der sehr starken Absorption die Dämpfung auf dem Meßkreis sehr groß und daher,

wie aus einigen in Fig. 5 angegebenen Resonanzkurven ersichtlich ist, die Einstellgenauigkeit bedeutend herabgedrückt wird. Für die tiefen bzw. hohen Temperaturen dagegen ist die Bestimmung der Werte mit ihren Fehlern von 8 bzw. 2 % für den vorliegenden Zweck zufriedenstellend.

Entsprechende Versuche bezüglich der Verringerung der Koppelung zwischen Erreger- und Meßkreis, wie sie oben bei den Salzlösungen angestellt wurden, lieferten bei Zimmertemperatur kein deutliches Resultat, da die Einstellungsfehler zu groß waren. Jedoch dürfte es gemäß Tabelle 2 unwahrscheinlich sein, daß die D. K. z. B. bei 20° C infolge zu großer Koppelung analog der Erscheinung bei den Salzlösungen zu klein ausgefallen wäre, da dann die drei verschiedenen Kölbchenkombinationen nicht derart übereinstimmende D. K.-Werte liefern dürften, wie die Tabelle 2 zeigt.

Diskussion.

Vor nicht allzu langer Zeit wurde von Graffunder[1] die Temperaturabhängigkeit der D. K. von Glycerin bei den Wellenlängen von 1000, 670 und 400 m nach einer speziell ausgearbeiteten Schwebungsmethode untersucht. Ungefähr zwei Jahre später veröffentlichte R. Bock[2] Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der D. K. und des Absorptionskoeffizienten von Glycerin, die bei einer Wellenlänge von 135,7 cm nach der gebräuchlichen zweiten Drudeschen Methode angestellt waren. Neuerdings behandelte San-ichiro-Mizushima[3] die gleiche Frage bei Glycerin und einer Reihe von Alkoholen nach einer Resonanzmethode bei den Wellenlängen $\lambda = 6{,}1$ m und 9,5 m. Freilich bestimmte er nicht direkt den Absorptionskoeffizienten im kritischen Bereich, sondern schloß aus den von ihm angegebenen, der anomalen Absorption äquivalenten Leitfähigkeiten auf eine Korrektion, die er an seinen gemessenen Kapazitätswerten bei Glycerin und den Alkoholen anbrachte; diese Korrektion bestimmte er experimentell für jeden Kondensator einzeln mittels Lösungen von KJ in Aceton bei verschiedenen Leitfähigkeiten.

Ferner sei hier noch einiger alter, bisher wenig berücksichtigter Arbeiten Erwähnung getan, zunächst einer Arbeit von Fleming und Dewar[4]. Diese beiden Forscher untersuchten unter anderem auch die D. K. des Glycerins in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Kom-

[1] W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
[2] R. Bock, a. a. O.
[3] San-ichiro-Mizushima, Bull. Chem. Soc. Japan, (Vol. I) **47**, 83, 115, 1926.
[4] J. A. Fleming und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **61**, 316, 1897.

bination[1] von Zylinderkondensator, Stimmgabelunterbrecher, konstanter Batterie und Galvanometer; sie arbeiteten mit einer Frequenz von 120 pro Sekunde, die Kapazität ihres mit Luft gefüllten Kondensators[2] betrug ungefähr $^1/_{8000}$ Mikrofarad, die Temperatur wurde mit einem Pt-Draht-Widerstandsthermometer gemessen, das in Phil. Mag. (5) **40**, 101, 1895 beschrieben ist. Tabelle 9 gibt ihre Meßergebnisse wieder.

Tabelle 9.

ϑ °C . .	— 187,7	— 131	— 115	— 96	— 77,5	— 72	— 67	— 59	— 50
ε	3,21	3,40	3,56	4,62	28,4	31,9	51,5	56,8	59,0

Die Zusammenstellung der Meßergebnisse bezüglich des Temperaturkoeffizienten der D. K. bringt Fig. 7.

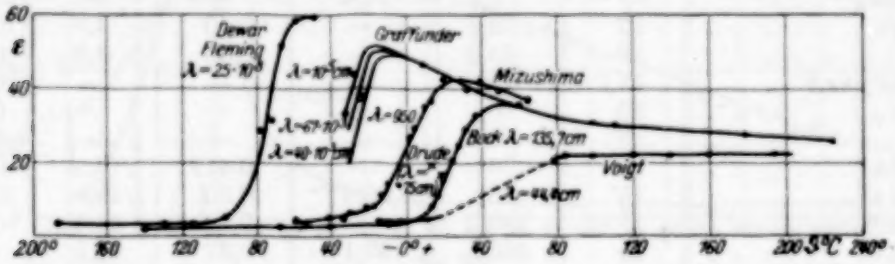


Fig. 7.
Temperaturabhängigkeit der D. K. von Glycerin bei verschiedenen Wellenlängen.

Man sieht, daß sich mit zunehmender Frequenz der kritische Bereich nach höheren Temperaturen hin verschiebt und die Neigung der im Wendepunkt der Kurven tangierenden Geraden in ein und derselben bestimmten Richtung ändert.

Vom Verfasser wurde außer für $\lambda = 44{,}4$ cm noch bei $\lambda = 32{,}5$ cm die D. K. von Glycerin nach der Differenzmethode mit zwei Kölbchen gemessen. Es ergab sich $\varepsilon = 4{,}7$, $\varkappa = 0{,}40$ bei $\vartheta = 17°$C.

Für die verschiedenen Wellenlängen werden nun im folgenden die Brechungsexponenten n, Absorptionskoeffizienten pro Wellenlänge $\varkappa$ und pro Zentimeter $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$ und die D. K. ε von Glycerin mitgeteilt, wie sie bisher gefunden wurden.

Bei den vorstehenden Autoren sind im allgemeinen keine Angaben über den Wassergehalt gemacht worden, so daß darin der Grund für das teilweise beträchtliche Schwanken einzelner Werte zu suchen sein dürfte;

[1] J. A. Fleming und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **61**, 2, 1897.
[2] Dieselben, ebenda **61**, 299, 1897.

Tabelle 10.

Beobachter	ϑ °C	λ cm	n^2	$\varkappa$	ε	$2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$
Lampa[1]	—	0,4	2,62	—	—	—
Tear[2]	—	0,42	3,92	0,074	3,9	—
Lampa[1]	—	0,6	3,1	—	—	—
„	—	0,8	3,4	—	—	—
Tear[2]	—	0,84	4,67	0,117	4,61	—
„	—	1,1	4,84	0,084	4,81	—
„	—	1,5	5,29	0,122	5,21	—
Eckert[3]	18	1,75	(14,44)	0,07	(14,3)	—
Tear[2]	—	1,8	6,40	0,158	6,24	—
„	—	1,8	4,97	0,112	4,91	—
„	—	2,7	6,40	0,082	6,36	—
Eckert[3]	18	3,7	(14,44)	0,07	(14,3)	—
Merczyng[4] . . .	18	4,5	(16,8)	—	—	—
Eckert[3]	18	5,7	(14,4)	0,07	(14,3)	—
v. Lang[5]	—	8,5	14,4	—	—	—
Voigt	17	32,5	—	0,40	4,7	0,17
„	17	44,4	—	0,30	4,8	0,09
v. Baeyer[6] . . .	12,5	70	—	—	—	0,104
„ . . .	22	70	—	—	—	0,128
„ . . .	27	70	—	—	—	0,135
Drude[7]	20	74	—	0,419	16,5	0,144
Drude[8]	15	75	25,4	0,50	19,0	0,183
Bock[9]	18	135,7	—	0,315	11,5	0,042
Drude[8 10] . . .	15	200	39,1	0,27	36,2	—
Mizushima[11] . .	18	610	—	—	38	—
„ . .	18	950	—	—	39	—
Thwing[12]	—	1200	56,2	—	—	—
Graffunder[13] . .	17,8	$4 \cdot 10^4$	—	—	43,21	—

denn in den Fällen, wo mit großen offenen Trögen gearbeitet werden mußte (im speziellen bei Merczyng, Eckert usw.), kann das Glycerin einen beträchtlichen Wassergehalt gehabt haben, was die D. K. sicherlich zu groß ausfallen läßt. — Andererseits könnte, da bei Tear ein deutliches plötzliches Ansteigen der D. K. mit abnehmender Frequenz

[1] A. Lampa, Wien. Ber. **105**, 587, 1049, 1896.
[2] J. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 611, 1923.
[3] F. Eckert, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 307, 1913.
[4] H. Merczyng, Ann. d. Phys. **33**, 1, 1910.
[5] V. v. Lang, Wien. Ber. **105** [2a], 253, 1896.
[6] O. v. Baeyer, a. a. O.
[7] P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.
[8] P. Drude, ebenda **58**, 1, 1896.
[9] R. Bock, a. a. O.
[10] P. Drude, Wied. Ann. **60**, 1, 1897.
[11] S. Mizushima, a. a. O.
[12] Ch. B. Thwing, ZS. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.
[13] W. Graffunder, a. a. O.

zu bemerken ist, im Bereich von 1 bis 10 cm tatsächlich ein neuer Streifen anomaler Dispersion vorhanden sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorption behandelten außer O. v. Baeyer R. Bock und Mizushima; des letzteren Mitteilungen über die Absorption erstrecken sich freilich nur auf die Angaben der Verhältnisse der Galvanometerausschläge des mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten zu denen des mit Luft gefüllten Kondensators bei

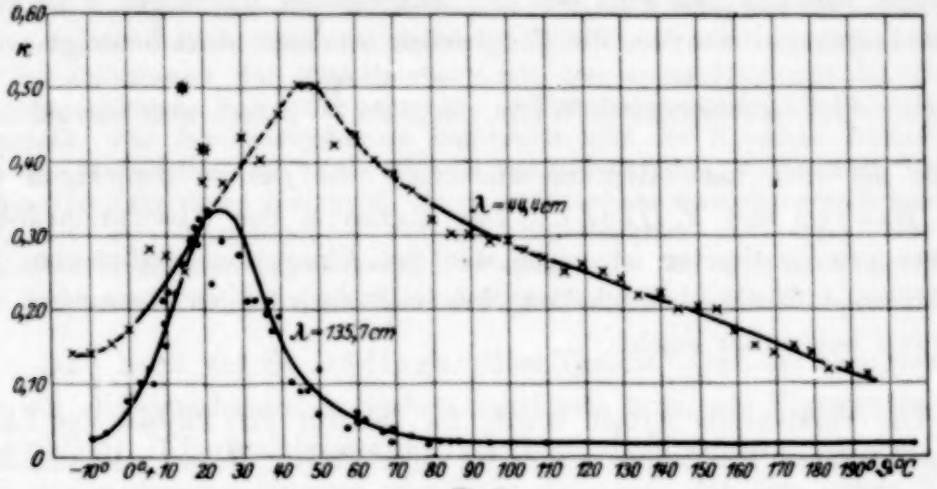


Fig. 8a.

Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten pro Wellenlänge von Glycerin.

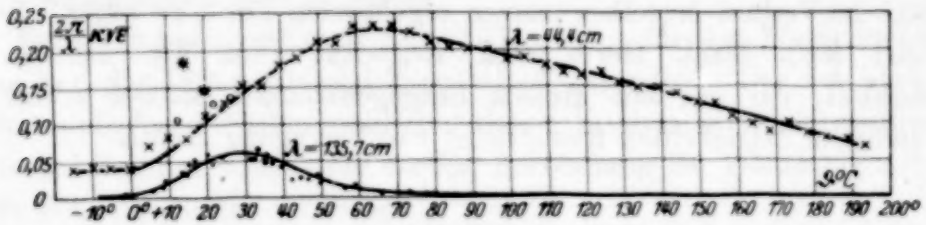


Fig. 8b.

Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter von Glycerin.

*** P. Drude, ooo O. v. Baeyer, ··· R. Bock, ××× B. Voigt.

Resonanz, die zahlenmäßig mit den nachfolgenden nicht vergleichbar sind. Jedoch fällt auch bei ihm das Absorptionsmaximum mit der Mitte des kritischen Bereiches zusammen. Die Werte für $\varkappa$ und $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$ werden in den Fig. 8a und 8b mit den eigenen Messungen verglichen.

Das Gebiet maximaler Absorption verschiebt sich also mit wachsender Frequenz nach höheren Temperaturen. Der Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 44{,}4$ cm zeigt das gleiche schnelle Ansteigen und nachherige langsame Abfallen, wie der bei $\lambda = 135{,}7$ cm bestimmte. Fernerhin

scheint sich das Absorptionsgebiet mit wachsender Frequenz zu verbreitern.

Bezüglich des Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter ist der analoge qualitative Verlauf festzustellen, wie bei R. Bock, nur sind die Werte in ihren Größen stark voneinander abweichend. Das kann wohl darauf zurückzuführen sein, daß R. Bock die gebräuchliche Drudesche Methode mit der Bestimmung der Amplitudenschwächung mittels Salzlösungen benutzte, während die hier mitgeteilten Messungen nach einer Methode gemacht wurden, die Vergleichssubstanzen nicht benötigt. Die bei $\lambda = 44{,}4$ cm bestimmten Werte von $2\pi\varkappa\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda}$ passen aber sowohl nach Größe als auch nach Richtungsänderung sehr gut zu denjenigen von O. v. Baeyer und P. Drude. Das Maximum des Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter ist gegen das des Absorptionskoeffizienten pro Wellenlänge deutlich verschoben, was sich auch in den Messungen von R. Bock bemerkbar macht.

Die vorstehende Arbeit wurde im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin angefertigt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. v. Baeyer, für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvolle Unterstützung durch Ratschläge im Verlauf derselben meinen ergebensten Dank zu sagen. Ferner gebührt mein Dank Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr. ing. h. c. K. Scheel, der mir mit großem Entgegenkommen schwer erhältliche ausländische Zeitschriften freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie[1].

Von **Georg W. Kellner** in Berlin-Wilmersdorf.

(Eingegangen am 1. Juni 1927.)

Die Ionisierungsspannung des Heliums ist gegeben als Differenz des in Volt gemessenen Energiewertes des Normalzustandes (1 S) des Heliums und der Ionisierungsspannung des einfach ionisierten Heliums. Nach der Schrödingerschen Theorie ist der Energiewert des Normalzustands mit dem ersten Eigenwert der für das Helium gültigen Schrödingerschen Differentialgleichung (Wellengleichung) identisch. Zur Berechnung dieses Eigenwerts wird die Ritzsche Methode auf das der Wellengleichung entsprechende Variationsintegral angewendet und die ersten vier Näherungen berechnet. Durch eine einfache mathematische Betrachtung über die zum Normalzustand gehörige Eigenfunktion und durch eine verallgemeinerungsfähige physikalische Überlegung über die Argumente der Eigenfunktionen gelingt es, schnell zu befriedigenden Näherungen zu kommen.

§ 1. Nach der Schrödingerschen Theorie[2] sind die Energiewerte, die ein mikromechanisches System annehmen kann, als Eigenwerte einer (partiellen) Differentialgleichung gegeben. Insbesondere ist der Term mit der niedrigsten Energie, der Normalzustand, mit dem ersten Eigenwert der Gleichung identisch. Um solche Eigenwerte zu berechnen, gibt es im wesentlichen vier Methoden.

Zunächst kann man, wie Schrödinger es für das Wasserstoffatom getan hat, die Differentialgleichung selbst angreifen. Das ist aber nur in den einfachsten Fällen möglich. Schon in dem uns interessierenden Falle des Heliums scheint die direkte Behandlung der Gleichung auf sehr große Schwierigkeiten zu stoßen.

Eine zweite Methode, die aber wohl noch niemals in praxi zur Behandlung der Schrödingerschen Gleichung ernsthaft in Betracht gezogen wurde, eben wegen zu großer mathematischer Schwierigkeiten, würde in der Konstruktion der Greenschen Funktion unserer Differentialgleichung bestehen.

Drittens kommt die Schrödingersche Störungstheorie (III) in Betracht. Sie beruht darauf, daß die Eigenwerte stetig von den Koeffizienten der Differentialgleichung abhängen[3], daß man somit einen die

---

[1] Berliner Dissertation.

[2] E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489; **80**, 437; **81**, 109, 1926 im folgenden zitiert als I, II, III. IV.

[3] Courant-Hilbert, Method. der Math. Phys. I, S. 338, Satz 8.

Behandlung der Gleichung wesentlich erschwerenden Koeffizienten weglassen, die veränderte Gleichung lösen und dann den vernachlässigten Koeffizienten als „Störung“ näherungsweise wieder berücksichtigen kann. Auf diese Weise hat Heisenberg[1] die höheren Eigenwerte des Heliums berechnen können. Doch wird die „Störung“ für den Normalzustand so groß, daß die Näherungen zu schlecht konvergieren. Unsöld[2] hat trotzdem versucht, auf diesem Wege weiterzukommen. Er hat die Ionisierungsspannung des Heliums, die ja im wesentlichen durch den Normalzustand gegeben ist[3], in erster Näherung zu 20,3 Volt berechnet. Die zweite Näherung konnte nur abgeschätzt werden, und diese Schätzung zeigte, daß der Wert noch steigen würde. Es ist daraus zu ersehen, daß auch hier die rechnerischen Schwierigkeiten bald überhandnehmen.

Die vierte Methode, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fand, knüpft nicht an die Differentialgleichung, sondern an das ihr entsprechende Variationsproblem an. Ausführlicher gesagt, ist es dasjenige Variationsproblem, dessen Eulersche Gleichung die genannte Differentialgleichung ist. Wie man weiß, und wie Schrödinger [I, Gl. (23)] ausdrücklich erwähnt, sind die stationären Werte dieses Integrals unter Berücksichtigung der „normierenden“ Nebenbedingung:

$$\int \psi^2 \, d\tau = 1$$

gerade die Eigenwerte unserer Differentialgleichung. Insbesondere ist das Minimum des Integrals mit dem ersten Eigenwert und daher mit dem Energiewert des Normalzustandes identisch.

Zur numerischen Berechnung dieses Minimums wurde das Ritzsche Verfahren[4] angewendet.

Ein Mangel sowohl der Methode der Eigenwertstörung als auch unserer Anwendung des Ritzschen Verfahrens ist es, daß man die Güte einer Näherung, d. h. den Fehler gegen den wirklichen Wert nicht abschätzen kann. Eine Fehlerabschätzung für die Ritzsche Methode zu bekommen, ist häufig versucht worden. Doch ist es bisher nur für gewisse Klassen von Variationsproblemen gelungen, eine solche zu finden. Eine Methode, die Trefftz[5] kürzlich angegeben hat, ist auf Variations-

---

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

[2] A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

[3] Die Ionisierungsspannung ist der Voltenergiewert des Normalzustandes, vermindert um die Ionisierungsspannung des einfach ionisierten He.

[4] W. Ritz, Journ. f. reine und angew. Math. **135**, 1, 1909; Courant-Hilbert, S. 157; Riemann-Weber-Mises, Differentialgl. d. Phys. I, S. 678.

[5] Trefftz, Bericht des Züricher Kongresses f. ang. Math. u. Mechanik 1926.

probleme mit Nebenbedingung, wie es bei uns vorliegt, nicht anwendbar. Eine von Hammerstein[1] angegebene Methode, die auch solche Probleme umfaßt, führt aber in unserem Falle ebensowenig zum Ziel, da bei ihr vorausgesetzt wird, daß die „Dichtefunktion", das ist der gegebene Koeffizient des Eigenwertparameters, nirgends verschwindet, was bei uns nicht erfüllt ist. Wir werden sehen, daß die Dichtefunktion unseres Problems $r_1^2 . r_2^2$ lautet, also auf einem Teil der Berandung unseres Gebietes verschwindet.

Da eine solche Fehlerabschätzung bei der Methode der Eigenwertstörung ebenfalls nicht gegeben ist, so ist diese unserem Verfahren zum mindesten nicht überlegen. Während aber dort schon die zweite Näherung rechnerisch so kompliziert wurde, daß ihr Resultat in der zitierten Unsöldschen Arbeit nicht angegeben ist, gelingt es bei unserer Methode verhältnismäßig leicht, bis zur vierten Näherung vorzudringen und erst die fünfte hat so erhebliche Rechenschwierigkeiten bereitet, daß wir das Resultat nicht mehr angeben können. Andererseits liegt bei uns schon die erste Näherung, in Volt gemessen, höher als die Unsöldsche, somit dem experimentellen Wert näher, und in fünfter beträgt die Abweichung vom experimentellen Wert, dessen genauester Betrag mit 24,4735 Volt[2] angegeben wird, nur noch weniger als 0,9 %.

Ein weiterer Vorteil der Ritzschen Methode ist, daß die sukzessiven Näherungen, in Volt gemessen, nur steigen können. Eine neue Näherung bedeutet nämlich eine Erweiterung des Bereichs der zugelassenen Konkurrenzfunktionen und man weiß, daß das Minimum (der Energiewert) dabei nur sinken kann. Der Termwert, in Volt gemessen, berechnet sich aber nach der Formel

$$V = -\frac{300 . E}{e},$$

wo V der Termwert in Volt, E die Energie und e die elektrische Elementarladung ist. Wird E kleiner, so muß V wachsen. Unsere Behauptung ist also richtig.

Weiter weiß man aus Erfahrung[3], daß gerade bei Variationsproblemen mit Nebenbedingung, wie es bei uns vorliegt, die Ritzsche Methode schnell konvergiert, vorausgesetzt, daß man die Approximation mit geeigneten Funktionen vornimmt; und so war es denn auch für mich

---

[1] A. Hammerstein, erscheint demnächst in den Sitzungsber. der Berl. Math. Ges.

[2] Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl. 1923, Bd. II, S. 852.

[3] Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Trefftz.

die Hauptsache, die geeigneten oder, besser gesagt, geeignetsten Approximationsfunktionen zu finden.

§ 2. Nach Schrödinger I, Gleichung (23) hat man als Variationsintegral zu bilden:

$$I = \int \left\{ \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot T\left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) + U \cdot \psi^2 \right\} d\tau = \text{Minimum} \tag{1}$$

mit der Nebenbedingung

$$J = \int \psi^2 \, d\tau = 1. \tag{2}$$

In unserem Falle ist

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 x}}, \tag{3}$$

wobei r_1 und r_2 die Abstände der beiden Elektronen vom Kern, $x = \cos(r_1 r_2)$ und e die elektrische Elementarladung sind.

$$T(q, p) = \frac{1}{2\mu} \left\{ p_{r_1}^2 + p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_1^2} p_{\vartheta_1}^2 + \frac{1}{r_2^2} p_{\vartheta_2}^2 + \frac{1}{r_1^2 \sin^2 \vartheta_1} p_{\varphi_1}^2 + \frac{1}{r_2^2 \sin^2 \vartheta_2} p_{\varphi_2}^2 \right\},$$

worin nach Vorschrift p_{q_k} durch $\frac{\partial \psi}{\partial q_k}$ zu ersetzen ist. μ ist die Elektronenmasse. Das Raumelement

$$d\tau = \frac{dr_1 \, dr_2 \, d\vartheta_1 \, d\vartheta_2 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2}{\sqrt{g}},$$

g ist die Diskriminante der Form T,

$$g = \left(\frac{1}{2\mu}\right)^6 \cdot \frac{1}{r_1^4 \cdot r_2^4 \cdot \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2},$$

also

$$d\tau = (2\mu)^3 \cdot r_1^2 r_2^2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \, dr_1 \, dr_2 \, d\vartheta_1 \, d\vartheta_2 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2.$$

Nunmehr lautet unser Variationsintegral (1)

$$\left.\begin{aligned} I = (2\mu)^3 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Bigg\{ & \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2}\right)^2 + \frac{1}{r_1^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_1}\right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{r_2^2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_2}\right)^2 + \frac{1}{r_1^2 \sin^2 \vartheta_1}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_1}\right)^2 + \frac{1}{r_2^2 \sin^2 \vartheta_2}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_2}\right)^2 \right] \\ & - e^2 \left[\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 x}} \right] \psi^2 \Bigg\} r_1^2 r_2^2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \\ & \cdot dr_1 \, dr_2 \, d\vartheta_1 \, d\vartheta_2 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2 = \text{Minimum} \end{aligned}\right\} \tag{1'}$$

unter der Nebenbedingung

$$J = (2\mu)^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi^2 \cdot r_1^2 r_1^2 \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \, dr_1 \, dr_2 \, d\vartheta_1 \, d\vartheta_2 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2 = 1. \quad (2')$$

Ich will nun zunächst zeigen, daß es für den Normalzustand genügt, sich auf eine Lösung ψ des Problems zu beschränken, die nur von r_1, r_2 und $x = \cos\gamma$ abhängt. Führt man eine Koordinatentransformation so aus, daß r_1, r_2 und γ, sowie drei beliebige andere Winkel $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ die unabhängigen Variabeln bilden, so läßt sich die zu dem Integral gehörige Eulersche Differentialgleichung separieren, d. h. man kann die Lösung schreiben

$$\psi(r_1 r_2 \gamma \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) = \psi(r_1 r_2 \gamma) \cdot A(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3).$$

Die Differentialgleichung für die Winkelfunktion A ergibt ein Eigenwertproblem, das vermöge der Forderung der Eindeutigkeit von A ein System von Eigenfunktionen liefert. Die erste Eigenfunktion ist die Konstante und der zugehörige Eigenwert Null. Das ist so geläufig, daß ich es nicht genauer auseinandersetzen will, insbesondere, weil man dasselbe auch aus folgender Betrachtung ohne Rechnung einsehen kann. Es ist bekannt, daß der Normalzustand ein einfacher Eigenwert ist, also nur eine Eigenfunktion zu ihm gehört. Wäre unsere Behauptung falsch, so könnte man durch Drehung des Koordinatensystems zum selben Eigenwert eine zweite Eigenfunktion finden, was offenbar unmöglich ist.

Aus derselben Überlegung folgt weiter, daß $\psi(r_1 r_2 \gamma)$ eine gerade Funktion von γ sein muß. Es muß sein:

$$\psi(r_1 r_2, \gamma) = \psi(r_1 r_2, -\gamma).$$

Wäre das nicht der Fall, so wäre $\psi(r_1 r_2, \gamma)$ eine und $\psi(r_1 r_2, -\gamma)$ eine zweite Eigenfunktion zum selben Eigenwert. Wir werden daher die Lösung als Funktion von $r_1 r_2$ und $x = \cos\gamma$ ansetzen.

Endlich muß auch $\psi(r_1 r_2 x)$ eine symmetrische Funktion von r_1, r_2 sein. Wäre das nicht der Fall, so würde, wenn $\psi(r_1 r_2 x)$ eine Lösung ist, $\psi(r_2 r_1 x)$ wegen der Symmetrie der Koeffizienten unserer Differentialgleichung ebenfalls eine Lösung sein. Diese muß also wegen der Einfachheit des Eigenwertes, abgesehen vom Vorzeichen, mit $\psi(r_1 r_2 x)$ übereinstimmen. Wäre aber

$$\psi(r_1 r_2 x) = -\psi(r_2 r_1 x),$$

so würde daraus $(\psi(r_1\, r_1\, x) = 0$ folgen, was unmöglich ist, da die erste Eigenfunktion niemals verschwindet[1].

Es muß also sein

$$\psi(r_1\, r_2\, x) = \psi(r_2\, r_1\, x),$$

d. h. die Lösung ist in r_1 und r_2 symmetrisch.

Alle diese Schlüsse[2] beruhten auf der Einfachheit des ersten Eigenwerts und gelten daher nur für den Normalzustand. Zusammenfassend können wir sagen: Für den Normalzustand ist unsere Lösung eine Funktion allein von $r_1\, r_2$ und $x = \cos\gamma$, die in r_1 und r_2 symmetrisch ist.

Führe ich in (1') r_1, r_2 und x als Variable ein, so erhalte ich, indem ich die Differentialquotienten nach den anderen Winkeln Null setze, als Minimalintegral

$$\left.\begin{aligned} I = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_{-1}^{+1} \Big\{ &\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_2}\right)^2 + \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}\right)(1-x^2)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2\right] \\ &- e^2\left[\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2\, r_1\, r_2\, x}}\right] \\ &\cdot \psi^2 \Big\}\, r_1^2\, r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx = \text{Minimum} \end{aligned}\right\} \quad (1'')$$

mit der Nebenbedingung

$$J = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_{-1}^{+1} \psi^2 \cdot r_1^2\, r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx = 1. \qquad (2'')$$

Die Faktoren $(2\mu)^3$ sind fortgelassen. Das ist deshalb möglich, weil sie I und J gemeinsam sind und daher nur eine andere Normierung für ψ mit sich brächten.

§ 3. Bei Anwendung des Ritzschen Verfahrens geht man so vor: Man entwickelt die noch unbekannte Lösung ψ unseres Problems nach einem vollständigen Funktionensystem φ_ν mit unbekannten Koeffizienten c_ν

$$\psi = \sum_0^\infty c_\nu\, \varphi_\nu.$$

Dadurch werden aus den Integralen I und J Formen (bei uns: quadratische Formen) in den unendlich vielen Koeffizienten c_ν. Läßt man nun ν nicht

---

[1] Courant-Hilbert, S. 364.

[2] Ich verdanke sie einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Wigner. Zusatz bei der Korrektur: Herr Dr. Heisenberg machte mich darauf aufmerksam, daß alle Eigenfunktionen des Par-He-Systems symmetrisch in den beiden Elektronen sind.

von 0 bis ∞, sondern nur bis zu einer Zahl n laufen, so begeht man einen Fehler, dessen Größe naturgemäß von der Wahl der „Koordinatenfunktionen“ φ_ν abhängt, d. h.

$$\psi_n = \sum_0^n c_\nu \varphi_\nu$$

ist nur angenähert eine Lösung unseres Problems, und die Näherung ist um so besser, je geeigneter die φ_ν gewählt sind und je größer n ist. Setzt man ψ_n in I und J ein, so erhält man Formen in den nunmehr endlich vielen c_ν, $\nu = 0, 1, \ldots n$. Und die c_ν bestimmen sich aus der Aufgabe, die Form $I_n(c_\nu)$ zum Minimum zu machen unter der Nebenbedingung $J_n(c_\nu) = 1$. Zur Lösung dieser Aufgabe hat man bekanntlich[1] zu bilden

$$\frac{\partial I_n}{\partial c_\nu} - \lambda \cdot \frac{\partial J_n}{\partial c_\nu} = 0,$$

wo λ ein „Lagrangescher Faktor“, der Eigenwertparameter ist.

Das ist ein System von n linearen homogenen Gleichungen zur Bestimmung der c_ν, das dann und nur dann eine nicht triviale Lösung hat, wenn seine Determinante verschwindet. Wie man sofort sieht, ergibt diese letzte Bedingung eine algebraische Gleichung n-ten Grades für den Eigenwertparameter λ. Sie hat n Wurzeln, deren kleinste das Minimum unserer Form I_n liefert. Wir sehen also, daß zur Berechnung des Minimums unserer quadratischen Form bzw. unseres Variationsintegrals die explizite Kenntnis der Koeffizienten c_ν nicht erforderlich ist.

Ferner ist bekannt[2], daß man beim Übergang zu $n \to \infty$ gewiß das Minimum des Integrals erhält, während nicht sicher ist, daß auch die Funktion ψ_n gegen die gesuchte Lösung konvergiert. Da es uns aber nur auf das Minimum ankommt (erster Eigenwert), und die Eigenfunktion uns nicht interessiert, so sind Konvergenzschwierigkeiten nicht vorhanden und die Methode einwandfrei.

Wie schon Ritz gezeigt hat, ist die Geschwindigkeit der Konvergenz des Verfahrens, also der praktische Erfolg, sehr wesentlich dadurch bedingt, daß es gelingt, geeignete Koordinatenfunktionen φ_ν zu finden. Es handelt sich also zunächst darum, solche zu erhalten. Und dazu dient uns folgende Betrachtung.

---

[1] Courant-Hilbert, S. 9ff.

[2] Riemann-Weber-Mises, S. 676ff.

Wenn in dem Ausdruck (3) für U das Wechselwirkungsglied

$$\frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 x}}$$

nicht stände, so wäre die Eulersche Differentialgleichung unseres Variationsproblems (1''), die, in $r_1 r_2$ und x geschrieben, lautet:

$$r_1^2 r_2^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2}\right) + 2 r_1 r_2^2 \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + 2 r_1^2 r_2 \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + (r_1^2 + r_2^2)\left[(1 - x^2)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2 x \frac{\partial \psi}{\partial x}\right] + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2}(E . r_1^2 r_2^2 - U . r_1^2 r_2^2)\psi = \sigma$$

separierbar und man könnte ψ ansetzen als $\psi_1(r_1) . \psi_2(r_2) . f(x)$. Dann hätte die Gleichung für $f(x)$ die Gestalt der Differentialgleichung der Kugelfunktionen, und die Gleichungen für ψ_1 und ψ_2 die Gestalt der Gleichung (7) Schrödinger I, mit dem einzigen Unterschied, daß in U statt $-\frac{e^2}{r}$ zu stehen hätte $-\frac{2 e^2}{r}$.

Und wie I, Gleichung (7) gelöst wurde durch

$$\psi_m = e^{-\frac{\eta}{2}} . L_m'(\eta), \quad \eta = \frac{2 . r}{m . a_0}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 \mu e^2},$$

so würden wir hier als Lösung finden

$$\psi_m = e^{-\frac{\eta}{2}} . L_m'(\eta), \quad \eta = \frac{4 . r}{m . a_0}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 \mu e^2}.$$

Dabei bedeutet L_m' die erste Ableitung des m-ten Laguerreschen Polynoms.

Es liegt also sehr nahe, als Koordinatenfunktionen (ν repräsentiert hier drei Indizes) zu wählen:

$$\psi_{m\,n\,k} = e^{-\frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} . L_m'(\eta_1) . L_n'(\eta_2) . P_k(x), \quad \psi = \sum c_{m\,n\,k} \psi_{m\,n\,k} \quad (4)$$

$P_k(x)$ ist die k-te gewöhnliche Kugelfunktion.

Fraglich ist nur noch, wie die Argumente η_1 und η_2 zu wählen sind. Wir werden später sehen, daß diese Wahl einen sehr bedeutenden Einfluß auf unsere Näherungen hat. In „unendlicher Näherung", d. h. im $\lim n \to \infty$ verschwindet dieser Einfluß natürlich, da ja nach dem oben genannten Satz die Näherungen gewiß gegen das Minimum konvergieren und das Minimum selbst von der Wahl der Argumente η_1 und η_2 nicht abhängig sein kann.

Nenne ich zunächst

$$\eta_{1,2} = \frac{p \cdot r_{1,2}}{a_0},$$

so kann ich den Zahlenfaktor p auf folgende Weise festlegen. Ich setze als gewiß voraus, daß im Normalzustand, wo die Elektronen gleichberechtigt sind, beide Elektronen gleichermaßen zur Energie dieses Zustandes beitragen. Jedes Elektron steuert also sozusagen die Hälfte zur Gesamtenergie bei. Ich setze daher die Hälfte des experimentell gefundenen Energiewertes in die Formel Schrödinger III, Gleichung (66) ein und rechne $\eta_{1,2}$ aus. Es ergibt sich das oben eingeführte p zu $p = 3{,}4$. Ich führe also als Argumente in die Koordinatenfunktion ein:

$$\eta_1 = \frac{3{,}4 \cdot r_1}{a_0}, \quad \eta_2 = \frac{3{,}4 \cdot r_2}{a_0}, \tag{5}$$

gültig für die zum Normalzustand gehörige Lösung. Wie wir später sehen werden, ergibt diese Wahl der Argumente schon in erster Näherung beinahe das Maximum des überhaupt in erster Näherung Erreichbaren. Und das legt die Vermutung nahe, daß in der Tat eine direkte Lösung der Differentialgleichung ähnlich wie bei dem in Schrödinger I behandelten Wasserstoffproblem uns auf eben diesen Wert für p führen würde. Doch läßt sich das ohne Lösung der Gleichung wohl nicht beweisen. Immerhin scheint diese Betrachtung auch für die Berechnung komplizierterer Atome von Wert zu sein, indem man, geleitet von älteren Modellvorstellungen, die Energie auf die einzelnen Elektronen verteilen kann (natürlich nicht mehr gleichmäßig), um dadurch umso schneller zu befriedigenden Näherungen zu kommen.

Leider zeigt sich, daß bei Festlegung auf diese η-Werte die Funktionen $e^{-\frac{\eta}{2}} \cdot L'_m(\eta)$ mit der Dichtefunktion r^2 nicht mehr orthogonal sind. Man müßte, um die Orthogonalität unserer Koordinatenfunktionen aufrecht zu erhalten, ansetzen:

$$\eta_1^{(m)} = \frac{3{,}4 \cdot r_1}{m \cdot a_0}, \quad \eta_2^{(n)} = \frac{3{,}4 \cdot r_2}{n \cdot a_0},$$

wie dies bei den Eigenfunktionen des Wasserstoffproblems der Fall ist. Jedoch würde das erstens die Konvergenz des Verfahrens verlangsamen, zweitens die Integration über Produkte verschiedener Laguerrescher Polynome erschweren[1]. Da wir in der Rechnung nirgends von der

[1] Schrödinger III, S. 487.

Orthogonalität Gebrauch zu machen haben, so habe ich die durch (5) gegebenen Werte der Argumente η beibehalten.

Es wird nunmehr:

$$\frac{\partial \psi_{mnk}}{\partial r_1} = \frac{\partial \psi_{mnk}}{\partial \eta_1} \cdot \frac{d\eta_1}{dr_1} = \frac{3{,}4}{a_0} \cdot e^{-\frac{(\eta_1+\eta_2)}{2}}$$

$$\cdot \left(L''_m(\eta_1) - \tfrac{1}{2} L'_m(\eta_1)\right) \cdot L'_n(\eta_2) \cdot P_k(x), \qquad (6)$$

$$\frac{\partial \psi_{mnk}}{\partial r_2}$$

entsprechend und schließlich

$$\frac{\partial \psi_{mnk}}{\partial x} = e^{-\frac{\eta_1+\eta_2}{2}} \cdot L'_m(\eta_1) \cdot L'_n(\eta_2) \cdot P'_k(x).$$

Setzen wir (4) und (6) in (1″) und (2″) ein, so erhalten wir für I und J folgende Ausdrücke

$$I = \sum_{mnk\,m'n'k'} c_{mnk}\, c_{m'n'k'} \cdot \Big\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \left(\frac{3{,}4}{a_0}\right)^2$$

$$\cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \left(L''_m(\eta_1) - \tfrac{1}{2} L'_m(\eta_1)\right)\left(L''_{m'}(\eta_1) - \tfrac{1}{2} L'_{m'}(\eta_1)\right) \cdot L'_n(\eta_2)$$

$$\cdot L'_{n'}(\eta_2) \cdot P_k(x)\, P_{k'}(x) \cdot r_1^2 r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \left(\frac{3{,}4}{a_0}\right)^2$$

$$\cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} L'_m(\eta_1) L'_{m'}(\eta_1) \cdot \left(L''_n(\eta_2) - \tfrac{1}{2} L'_n(\eta_2)\right)\left(L''_{n'}(\eta_2) - \tfrac{1}{2} L'_{n'}(\eta_2)\right)$$

$$\cdot P_k(x)\, P_{k'}(x) \cdot r_1^2 r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx + \frac{h^2}{8\pi^2\mu}$$

$$\cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} L'_m(\eta_1) L'_{m'}(\eta_1) L'_n(\eta_2) L'_{n'}(\eta_2) (r_1^2 + r_2^2)(1-x^2)$$
$$P'_k(x)\, P'_{k'}(x)\, dr_1\, dr_2\, dx$$

$$- e^2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \left[2 r_1 r_2^2 + 2 r_1^2 r_2 - \frac{r_1^2 r_2^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 x}}\right]$$

$$\cdot L'_m(\eta_1) L'_{m'}(\eta_1) L'_n(\eta_2) L'_{n'}(\eta_2) \cdot P_k(x)\, P_{k'}(x) \cdot dr_1\, dr_2\, dx \Big\} = \text{Min.} \quad (1''')$$

mit der Nebenbedingung

$$J = \sum_{m\,n\,k}^{m'\,n'\,k'} c_{m\,n\,k}\, c_{m'\,n'\,k'} \cdot \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} L'_m(\eta_1)\, L'_{m'}(\eta_1) L'_n(\eta_2)\, L'_{n'}(\eta_2)$$

$$P_k(x)\, P_{k'}(x)\, r_1^2\, r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx = 1. \qquad (2''')$$

(1‴) und (2‴) sind die erwähnten beiden quadratischen Formen in den $c_{m\,n\,k}$. In unserem Falle ist der oben allgemein λ genannte Lagrangesche Faktor gerade die gesuchte Energie E. Ich habe also zu bilden:

$$\frac{\partial I}{\partial c_{m'\,n'\,k'}} - E \cdot \frac{\partial J}{\partial c_{m'\,n'\,k'}} = 0. \qquad (7)$$

Die Differentialquotienten in (7) schreibe ich nicht an. Man erhält sie bekanntlich aus (1‴) und (2‴), indem man einfach $c_{m'\,n'\,k'}$ und die Summation nach den Indizes $m'\,n'\,k'$ fortläßt. Bezeichne ich die geschweifte Klammer in (1‴) mit $I_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}$ und das Integral in (2‴) mit $J_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}$, so kann ich (7) ausführlicher schreiben:

$$\sum_{m\,n\,k} c_{m\,n\,k}\,[I_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'} - E \cdot J_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}] = 0, \qquad (7')$$

(7′) ist das lineare homogene Gleichungssystem für die $c_{m\,n\,k}$, dessen Determinante verschwinden muß.

$$\Delta = |I_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'} - E \cdot J_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}| = 0. \qquad (8)$$

(8) ist unsere algebraische Gleichung ν-ten Grades, deren kleinste Wurzel unsere ν-te Näherung E_ν oder, nach Multiplikation mit $-\frac{300}{e}$, die ν-te Näherung in Volt gemessen V_ν für den Energiewert des Normalzustandes liefert.

Da unsere Koordinatenfunktionen drei Indizes haben, so ist ihre Reihenfolge in der Summe (4) einigermaßen willkürlich. Als erste Koordinatenfunktion ist naturgemäß diejenige zu wählen, deren Indizes $m = n = 1$, $k = 0$ lauten. Wie man bemerkt, ist hier wohl die Abhängigkeit von r_1 und r_2, aber noch gar nicht die Abhängigkeit von x berücksichtigt. Man wird es daher für zweckmäßig halten, als zweite Koordinatenfunktion diejenige zu nehmen, die die Indizes $m = n = 1$, $k = 1$ hat. Auch in dritter Näherung habe ich dann nochmals den Index k gesteigert. In dieser Näherung läuft also k von 0 bis 2. Für

die vierte Näherung habe ich zunächst k von 0 bis 3 laufen lassen, sodann aber den erhaltenen Wert verglichen mit demjenigen, den ich in vierter Näherung erhielt, wenn als vierte Koordinatenfunktion die mit den Indizes $m = n = 2$, $k = 0$ hinzugefügt wurde. Da der letztere Wert eine geringere Abweichung vom experimentellen Wert ergab, so habe ich ihn genommen und die ursprüngliche vierte Näherung verworfen. In fünfter Näherung wurde dieser Weg weiter beschritten und $m = n = 3$, $k = 0$ als Indizes der fünften Koordinatenfunktion gewählt, doch wurde, wie schon erwähnt, die Rechnung so kompliziert, daß das numerische Resultat nicht mehr angegeben werden kann. Doch weiß man ja, daß die fünfte Näherung eine noch geringere Abweichung gegen den experimentellen Wert zeigen muß, als die vierte. Die Ergebnisse waren in den einzelnen Näherungen folgende:

Tabelle 1.

Näherung	I	II	III	IV
Termwert V in Volt	76,994	77,316	77,345	77,840
Fehler gegen den exper. Wert 78,564 in %	2	1,6	1,55	0,9
Ionisierungsspannung in Volt	22,904	23,226	23,255	23,750

Termwert und Ionisierungsspannung derselben Kolonne unterscheiden sich naturgemäß stets um 54,090 Volt, das ist die Ionisierungsspannung von He_+.

Zum Vergleich sei bemerkt, daß die Unsöldsche erste Näherung noch 5,3 % Abweichung gegen den experimentellen Wert zeigt.

§ 4. Im folgenden möchte ich zunächst den Rechnungsverlauf für die erste Näherung etwas ausführlicher angeben, und zwar, ohne den Zahlenfaktor der Transformation $r \to \eta$ auf 3,4 zu spezialisieren, wie es oben geschehen ist, um zu zeigen, wie sehr die erste Näherung numerisch von der Wahl dieses Faktors abhängt.

Die weiteren Näherungen werden dann wieder unter Festhaltung der Werte $\eta_{1,2}$ laut Gleichung (5) etwas kürzer behandelt.

Sei nunmehr

$$\eta_{1,2} = \frac{p \cdot r_{1,2}}{a_0}, \quad p > 0.$$

Die Gleichung (8) reduziert sich in erster Näherung auf die lineare Gleichung

$$I_{110\,110} - E \cdot J_{110\,110} = 0, \quad E = \frac{I_{110\,110}}{J_{110\,110}}.$$

$$\begin{aligned} I_{110\,110} = {} & \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \left(L_1''(\eta_1) - \tfrac{1}{2} L_1'(\eta_1)\right) \\ & \cdot \left(L_1''(\eta_1) - \tfrac{1}{2} L_1'(\eta_1)\right) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot P_0(x)\, P_0(x)\, r_1^2 r_2^2\, dr_1\, dr_2\, dx \\ & + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} L_1'(\eta_1)\, L_1'(\eta_1) \cdot \left(L_1''(\eta_2) - \tfrac{1}{2} L_1'(\eta_2)\right) \\ & \cdot \left(L_1''(\eta_2) - \tfrac{1}{2} L_1'(\eta_2)\right) \cdot P_0(x)\, P_0(x) \cdot r_1^2 r_2^2 \cdot dr_1\, dr_2\, dx \\ & + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot L_1'(\eta_2) \\ & \cdot (1 - x^2) \cdot P_0'(x) \cdot P_0'(x) \cdot (r_1^2 + r_2^2) \cdot dr_1\, dr_2\, dx \\ & - e^2 \cdot \Big[2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot L_1'(\eta_2) \\ & \cdot P_0(x) \cdot P_0(x) \cdot r_1 \cdot r_2^2 \cdot dr_1\, dr_2\, dx \\ & + 2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot L_1'(\eta_2) \\ & \cdot P_0(x) \cdot P_0(x) \cdot r_1^2 \cdot r_2 \cdot dr_1\, dr_2\, dx \\ & - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \frac{L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot L_1'(\eta_2) \cdot P_0(x) \cdot P_0(x)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 x}} \\ & \cdot r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot dr_1\, dr_2\, dx \Big] \\ = {} & \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot \mathrm{I} + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot \mathrm{II} + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \mathrm{III} - e^2 \cdot (a + b - e) \end{aligned}$$

in abgekürzter Schreibweise.

Es ist

$$L_1(\eta) = -\eta + 1, \; L_1'(\eta) = -1, \; L_1''(\eta) = 0; \; P_0(x) = 1, \; P_0' = 0.$$

Daher wird

$$I = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \tfrac{1}{2} \cdot \tfrac{1}{2} \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot 1 \cdot 1 \cdot r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot d r_1 \, d r_2 \, d x$$

$$= \tfrac{1}{4} \cdot \int_{-1}^{+1} d x \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_1} \cdot \eta_1^2 \, d \eta_1 \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_2} \cdot \eta_2^2 \, d \eta_2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^6$$

$$= \tfrac{1}{4} \cdot 2 \cdot 2! \cdot 2! \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^6 = 2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^6$$

$$\frac{h^2}{8 \pi^2 \mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot I = \frac{h^2}{4 \pi^2 \mu} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^4.$$

Man überzeugt sich leicht, daß hier, wie auch stets in den folgenden Näherungen, I = II werden muß. Also

$$\frac{h^2}{8 \pi^2 \mu} \cdot \frac{p^2}{a_0^2} \cdot II = \frac{h^2}{4 \pi^2 \mu} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^4$$

$III = 0$, da $P_0'(x) = 0$.

$$a = 2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot (-1)^4 \cdot \eta_1 \cdot \eta_2^2 \cdot d \eta_1 \, d \eta_2 \, d x \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

$$= 2 \cdot \int_{-1}^{+1} d x \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_1} \cdot \eta_1 \, d \eta_1 \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_2} \cdot \eta_2^2 \, d \eta_2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

$$= 2 \cdot 2 \cdot 1! \cdot 2! \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

$$= 8 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

b hat hier und in allen späteren Näherungen den gleichen Wert wie a.

$$c = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1+\eta_2)} \frac{(-1)^4}{\sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2 \eta_1 \eta_2 x}} \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 \cdot d \eta_1 \, d \eta_2 \, d x \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5.$$

Wegen der Symmetrie des Integranden in η_1 und η_2 kann man dieses Integral ersetzen durch

$$c = 2 \cdot \int_0^\infty d \eta_1 \cdot \int_0^{\eta_1} d \eta_2 \cdot \int_{-1}^{+1} d x \cdot \frac{e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2^2}{\sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2 \eta_1 \eta_2 x}} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5.$$

Es ist nämlich das Integral für $\eta_1 \leqq \eta_2$ gleich dem Integral für $\eta_2 \leqq \eta_1$, woraus die Behauptung unmittelbar folgt. Diese Umformung ist deshalb wesentlich, weil das Integral

$$\int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2\,\eta_1\,\eta_2\,x}} = \frac{2}{\eta_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2}{\eta_2},$$

je nachdem $\eta_1 \geqq \eta_2$ oder $\eta_2 \geqq \eta_1$. Eine analoge Betrachtung gilt für alle späteren Näherungen. Es wird also

$$c = 2 \cdot \int_0^\infty d\eta_1 \cdot \int_0^{\eta_1} d\eta_2 \cdot e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 \cdot \frac{2}{\eta_1} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

$$= 2 \cdot 2 \cdot \int_0^\infty \eta_1 \cdot e^{-\eta_1} d\eta_1 \cdot \int_0^{\eta_1} e^{-\eta_2} \eta_2^2 d\eta_2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5.$$

Das zweite Integral ist eine Funktion von η_1 infolge seiner oberen Grenze und berechnet sich nach der Formel

$$\int_0^z e^{-t} \cdot t^s\,dt = -e^{-z} \cdot s! \cdot \sum_{\nu=0}^{s} \frac{z^{s-\nu}}{(s-\nu)!} + s!$$

Danach wird unser Integral

$$\int_0^{\eta_1} e^{-\eta_2} \eta_2^2\,d\eta_2 = -e^{-\eta_1} \cdot 2! \cdot \left[\frac{\eta_1^2}{2!} + \frac{\eta_1}{1!} + \frac{1}{0!}\right] + 2!$$

$$= -e^{-\eta_1} \cdot [\eta_1^2 + 2\,\eta_1 + 2] + 2,$$

und es wird

$$c = 4 \cdot \int_0^\infty \eta_1 \cdot e^{-\eta_1} \cdot \{-e^{-\eta_1} \cdot [\eta_1^2 + 2\,\eta_1 + 2] + 2\}\,d\eta_1 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5,$$

$$= -4 \cdot \int_0^\infty e^{-2\eta_1} \cdot [\eta_1^3 + 2\,\eta_1^2 + 2\,\eta_1] d\eta_1 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5 + 8 \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_1} \cdot \eta_1\,d\eta_1 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5,$$

$$= -4 \cdot \int_0^\infty e^{-\zeta_1} \cdot \left[\frac{\xi_1^3}{8} + \frac{2 \cdot \xi_1^2}{4} + \frac{2 \cdot \xi_1}{2}\right] \frac{d\xi_1}{2} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5 + 8 \cdot 1! \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5,$$

wenn für den Augenblick $2\,\eta_1 = \xi_1$ gesetzt wird. Weiter ist

$$c = -\frac{1}{4} \cdot \int_0^\infty e^{-\zeta_1} \cdot [\xi_1^3 + 4\,\xi_1^2 + 8\,\xi_1]\,d\xi_1 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5 + 8 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5,$$

$$= \left\{-\frac{1}{4} \cdot (6 + 4 \cdot 2 + 8 \cdot 1) + 8\right\} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5 = \frac{5}{2} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5.$$

Es wird also

$$a + b - c = \frac{27}{2} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

$$-e^2(a + b - c) = -e^2 \cdot \frac{27}{2} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^5$$

oder, da $a_0 = \dfrac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}$,

$$-e^2(a + b - c) = -\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \cdot \frac{27}{p} \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^4.$$

Insgesamt erhalten wir also für $J_{110\,110}$

$$J_{110\,110} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \cdot \left(2 + 2 - \frac{27}{p}\right) \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^4.$$

Für $J_{110\,110}$ erhält man

$$J_{110\,110} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-(\eta_1 + \eta_2)} \cdot L_1'(\eta_1) L_1'(\eta_1) \cdot L_1'(\eta_2) L_1'(\eta_2) \cdot P_0(x) P_0(x) \cdot r_1^2 r_2^2 \cdot d r_1 \, d r_2 \, d x,$$

$$= (-1)^4 \cdot 1^2 \cdot \int_{-1}^{+1} dx \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_1} \eta_1^2 \, d\eta_1 \cdot \int_0^\infty e^{-\eta_2} \eta_2^2 \, d\eta_2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^6$$

$$= 2 \cdot 2! \cdot 2! \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^6 = \frac{8}{p_2} \cdot a_0^2 \cdot \left(\frac{a_0}{p}\right)^4.$$

Es wird nunmehr in erster Näherung

$$E(p) = \frac{J_{110\,110}}{J_{110\,110}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \cdot \frac{\left(4 - \dfrac{27}{p}\right) \cdot p^2}{8 \cdot a_0^2} = \frac{\pi^2 \mu e^4}{h^2} \cdot \left(p^2 - \frac{27}{4} p\right). \quad (9)$$

Aus dieser Darstellung erkennt man den überaus großen Einfluß, den die Wahl der Größe p auf den in erster Näherung resultierenden Wert besitzt.

Würden wir von vornherein $p = 4$ gesetzt haben, wie es bei Heisenberg und Unsöld geschehen ist, so würden wir daraus als Energie

$$E = -11 \cdot \frac{\pi^2 \mu e^4}{h^2},$$

also als Termwert

$$V = -\frac{300\,E}{e} = 3300 \cdot \frac{\pi^2 \mu e^3}{h^2} = 74{,}373 \text{ Volt}$$

und nach Abzug der 54,090 Volt betragenden Ionisierungsspannung des He_+ die Ionisierungsspannung des Heliums in erster Näherung zu

$$I = 20{,}283, \quad \text{abgekürzt} \quad I = 20{,}3 \text{ Volt}$$

übereinstimmend mit Unsöld erhalten haben.

Diese Übereinstimmung ist gewiß nicht weiter verwunderlich. Bis hierher unterscheiden sich nämlich die Methode der Eigenwertstörung und das Ritzsche Verfahren nur äußerlich. Es ist ja unsere erste Koordinatenfunktion für $p = 4$ nichts anderes als die erste Eigenlösung unserer Differentialgleichung, wenn in U, Gleichung (3), das Wechselwirkungsglied vernachlässigt wird. Dieses Wechselwirkungsglied ist nunmehr das „Störungsglied", das bei Schrödinger III, Gleichung (4) mit $r(x)$ bezeichnet ist. Und Schrödinger gibt in III, Gleichung (7') als Eigenwertstörung in erster Näherung die Größe

$$E_k = \frac{\int r \,.\, u_k^2 \,.\, dx}{\int \varrho \,.\, u_k^2 \,.\, dx}$$

an, wobei ϱ die Dichtefunktion ($r_1^2 r_2^2$ in unserem Falle) und u_k die k-te Eigenfunktion des vereinfachten Problems ist. Diese Eigenwertstörung ist zu dem Eigenwert des vereinfachten Problems hinzuzufügen. Weiter haben aber auch wir nichts getan, wie eine kurze Betrachtung des Rechnungsganges lehrt. Man hat dabei zu bedenken, daß wir nur die „Störung" des ersten Eigenwertes, also die Größe ε_1 suchten, und daß die dabei benutzte Funktion tatsächlich für $p = 4$ die erste Eigenfunktion u_1 des vereinfachten Problems ist.

Im weiteren Verlauf der Rechnung unterscheiden sich die Methoden aber. Es ist bei uns nicht notwendig, auch die Störungen der Eigenfunktionen in $(n-1)$-ter Näherung zu kennen, wenn wir die n-te Näherung der Eigenwertstörung berechnen wollen. Und das scheint mir ein Vorteil unserer Methode zu sein, vorausgesetzt, daß man sich nur für den Eigenwert selbst interessiert.

Betrachten wir nun wieder Gleichung (9) und fragen nach dem in erster Näherung überhaupt erreichbaren Minimum von E, d. h. Maximum des in Volt gemessenen Termwertes V. Zu diesem Zwecke setzen wir $\frac{dE}{dp} = 0$. Also

$$\frac{\pi^2 \mu e^4}{h^2} \cdot \left(2p - \frac{27}{4}\right) = 0, \quad p = \frac{27}{8} = 3{,}375.$$

Diese Bemerkung dient nur zur Ergänzung dessen, was zur Begründung der Wahl $p = 3{,}4$ in Gleichung (5) gesagt worden ist.

Den Rechnungsgang der weiteren Näherungen glaube ich nun sehr viel kürzer darstellen zu können, wobei ich nochmals bemerke, daß von nun an stets $p = 3{,}4$ gesetzt ist, also nach Gleichung (5)

$$\eta_1 = \frac{3{,}4 \cdot r_1}{a_0}, \qquad \eta_2 = \frac{3{,}4 \cdot r_2}{a_0}.$$

Tabelle 2. Integralwerte[1].

$m\,n\,k\,m'\,n'\,k'$	$\int \frac{e^{-(\eta_1+\eta_2)} \cdot \eta_1^2 \cdot \eta_2^2 \, d\eta_1 \, d\eta_2 \, dx}{\sqrt{\eta_1^2+\eta_2^2-2\eta_1\eta_2 x}} \cdot \begin{cases} L'_m(\eta_1) L'_n(\eta_2) P_k(x) \\ \cdot L'_{m'}(\eta_1) \cdot L'_{n'}(\eta_2) \cdot P_{k'}(x) \end{cases}$	$I_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}$	$J_{m\,n\,k\,m'\,n'\,k'}$
110 111	0,500 00	0,036 77	0
111 111	0,972 28	0,512 70	0,230 70
110 112	0,208 42	0,015 32	0
111 112	− 0,132 33	− 0,009 73	0
112 112	+ 0,500 38	+ 1,203 91	0,138 41
110 220	6,000 00	− 1,558 82	2,761 25
111 220	2,000 00	+ 0,147 06	0
112 220	14,337 06	1,054 20	0
220 220	308,000 00	896,058 82	177,162 63
110 330	20,250 00	1,488 97	0
111 330	11,250 00	0,827 21	0
112 330	6,770 24	0,497 81	0
220 330	1 134,000 00	− 564,617 70	896,886 00
330 330	86 653,000 00	+ 17 471,900 00	72 . 647,750 00

Daß die Integralwerte so sehr steigen, wenn m und n erhöht werden, hat seinen Grund darin, daß unsere Koordinatenfunktionen nicht normiert sind. Doch ist das nicht von Bedeutung, da die Normierungskonstanten nur auf die Koeffizienten $c_{m\,n\,k}$ der Koordinatenfunktionen $\psi_{m\,n\,k}$ Einfluß haben können, diese aber zur Berechnung des Eigenwertes nicht notwendig sind.

Mit der Angabe dieser Integralwerte und unter Beachtung von Gleichung (8) ist der weitere Verlauf der nunmehr ziemlich uninteressanten Rechnung wohl genügend gekennzeichnet.

Obwohl eine Fehlerabschätzung nicht möglich war, scheint mir doch aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten hervorzugehen, daß die weiteren Näherungen nicht mehr viel zum Wert der Ionisierungsspannung bei-

[1] Sämtliche Zahlen der dritten Spalte sind mit $\frac{h^2}{\pi^2 \mu} \cdot \left(\frac{a_0}{3{,}4}\right)^4$, sämtliche der vierten Spalte mit $a_0^3 \cdot \left(\frac{a_0}{3{,}4}\right)^4$ zu multiplizieren. Die Werte in den letzten fünf Zeilen sind dabei nicht sichergestellt.

tragen können. Die Erhöhung der Ordnung der Kugelfunktionen von 0 auf 1 ergibt eine erheblich größere Steigerung als die Erhöhung von 1 auf 2. Diese Bemerkung, zusammen mit der Tatsache, daß schon die erste Näherung einen relativ so guten Wert ergibt, spricht sehr dafür, daß wir von dem theoretisch wahren Wert nicht mehr weit entfernt sind und dieser mit dem experimentellen übereinstimmt.

Schließlich möchte ich insbesondere Herrn Prof. v. Laue meinen herzlichsten Dank aussprechen für sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit und ihm sowohl wie auch Herrn Prof. Schrödinger und Herrn Dr. Heisenberg für ihre freundlichen Ratschläge; ferner Herrn stud. phil. W. Kleinsteuber, der mich bei der Berechnung der „Wechselwirkungsintegrale" unterstützte, Herrn stud. phil. K. Krüger, der die Koeffizienten der bei dem Versuch der Berechnung der fünften Näherung zu lösenden Gleichung fünften Grades auf der Maschine rechnete, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die bei dieser letzten Rechnung entstandenen Kosten übernahm

Berlin, den 22. Mai 1927.

Der Grundterm des einfach ionisierten Lithiums nach der Schrödingerschen Theorie.

Von **Georg W. Kellner** in Berlin.

(Eingegangen am 17. Juni 1927.)

Grundterm und Ionisierungsspannung des Li_+ werden in gleicher Weise berechnet, wie es in der vorstehenden Arbeit für das He geschehen ist.

In der vorstehenden Arbeit habe ich den Grundterm (und damit die Ionisierungsspannung) des He nach der Schrödingerschen Theorie näherungsweise berechnet. In der vorliegenden soll der Grundterm des Li_+, somit auch die Ionisierungsspannung des Li_+, d. h. die Differenz $Li_+ - Li_{++}$, nach derselben Theorie berechnet werden. Wie beim He handelt es sich hier um ein Problem mit zwei Elektronen, aber die Kernladungszahl ist 3. Eine geringe Modifikation der zur Berechnung des He gemachten Ansätze führt daher hier zum Ziele. Die Approximationsfunktionen bleiben dieselben wie beim He.

Die Rechnung verläuft genau wie beim He, ich brauche sie daher gar nicht anzugeben. Statt Gleichung (9) der He-Rechnung erhält man hier

$$E_{(p)} = \frac{4p^2 - 43p}{64} \cdot \frac{16\pi^2 \mu e^4}{h^2} \tag{1}$$

für die erste Näherung bei unbestimmt gelassenem p. p war dabei der Zahlenfaktor der Transformation $r \to \eta$.

$$\eta = \frac{p \cdot r}{a_0}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}.$$

Um das in erster Näherung erreichbare Minimum von E zu erhalten, hätte man aus

$$\frac{dE}{dp} = 0, \quad p = \frac{43}{8} = 5{,}375$$

zu setzen. Doch liefert die Formel Schrödinger III (66) (l. c.)

$$\eta = 2r \cdot \sqrt{-\frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}} \tag{2}$$

nach unserer bei Berechnung des He angestellten Überlegung, die dort zur Wahl $p = 3{,}4$ führte, auch hier einen Wert von p, der von 5,375 etwas verschieden ist. Infolge der Unsicherheit des experimentellen Wertes von E, dessen Hälfte in (2) eingeht, ist auch unser Wert von p nicht genau festgelegt. Der experimentelle Wert der Ionisierungsspannung liegt nach Schätzungen von H. Schüler[1] bei 80 ± 4 Volt, der ganze Termwert des Li_+ daher bei $201{,}7 \pm 4$ Volt. Unser p-Wert muß danach zwischen 5,43 und 5,54 liegen. Wir wählen

$$p = 5{,}5; \quad \eta_1 = \frac{5{,}5 \,.\, r_1}{a_0}, \quad \eta_2 = \frac{5{,}5 \,.\, r_2}{a_0}.$$

Nachdem für die erste Näherung die Indizes der Approximationsfunktionen

$$e^{-\frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \,.\, L'_m(\eta_1) \,.\, L'_n(\eta_2) \,.\, P_k(x)$$

naturgemäß wieder zu $m = n = 1$, $k = 0$ gewählt wurden, wurde für die zweite Näherung $m = n = 1$, $k = 0{,}1$ gewählt, während in dritter Näherung noch $m = n = 2$, $k = 0$ hinzukam. Eine vierte Näherung, wie beim He, wurde nicht gerechnet. Die Resultate waren hierbei:

Tabelle 1.

Näherung	I	II	III
Termwert in Volt	195,236	195,545	195,586
Ionisierungsspannung $Li_+ - Li_{++}$ in Volt	73,536	73,845	73,886

Es ist plausibel, anzunehmen, daß die Abweichung der ersten Näherung gegen den experimentellen Wert hier kleiner ist als beim He, da ja beim Li_+ die „Störung", d. h. die Elektronenwechselwirkungsenergie, prozentual geringer ist als beim He. Unter dieser Annahme ist es dann auch möglich, eine obere Grenze für den experimentellen Wert anzugeben, denn wenn die Abweichung unserer ersten Näherung vom experimentellen Wert kleiner sein soll als 2 % (so groß war sie beim He), so darf der experimentelle Wert des Grundterms des Li_+ nicht größer sein als 199,22 Volt, der Wert der Ionisierungsspannung daher nicht größer als 77,52 Volt. Das stimmt mit der Schätzung von Schüler (s. oben) sehr gut überein.

Berlin, Institut f. theor. Physik d. Universität, 14. Juni 1927.

[1] H. Schüler, ZS. f. Phys. **37**, 568, 1926.

Zusatz bei der Korrektur: Für zukünftige Messungen konnten noch die Grundterme und die Ionisierungsspannungen von Be_{++}, B_{+++} und C_{++++} von Interesse sein. Ich habe folgende Werte dafür in erster Näherung gerechnet:

Tabelle 2.

	Grundterm in Volt	Ionisierungsspannung in Volt
Be_{++}	367,645	151,293
B_{+++}	593,913	255,863
C_{++++}	874,520	387,728

Dies sind die unteren Schranken. Eine obere kann erhalten werden, indem man zu dem Grundterm 2 % addiert.

Über den Begriff der erzwungenen Schwingung.

Von **Harry Schmidt** in Cöthen.

(Eingegangen am 31. Mai 1927.)

Den in der Literatur nicht immer genau definierten Begriff der erzwungenen Schwingung pflegt man im allgemeinen mit demjenigen stationären Bewegungszustand zu identifizieren, dem ein schwingungsfähiges System unter dem Einfluß einer periodischen Störungskraft für $t \to \infty$ zustrebt. Da aber in diesem stationären Zustand eine gewisse Anzahl an bestimmten Stellen jeder einzelnen Periode stets erneut erregter Eigenschwingungen auftreten kann, so dürfte es ratsam erscheinen, unter erzwungener Schwingung diejenige Bewegung zu verstehen, die man aus dem stationären Zustand durch Abtrennung sämtlicher darin explizite vorkommender Eigenschwingungen erhält, und die dann eine mehr oder minder verzerrte Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs der den gesamten Bewegungsvorgang bedingenden Störungskraft darstellt.

In einer früheren Arbeit[1] wurde bemerkt[2], daß „die Behauptung, daß ein schwingungsfähiges System unter dem Einfluß einer äußeren periodischen Kraft eine von einer gedämpften, mithin mehr oder minder rasch abklingenden Eigenschwingung überlagerte erzwungene Schwingung ausführt, keineswegs in voller Allgemeinheit aufgestellt werden" darf. Die Richtigkeit dieser Bemerkung steht und fällt mit dem dabei zugrundegelegten Begriff der erzwungenen Schwingung, der in der einschlägigen Literatur, wie bereits R. Weyrich[3] hervorgehoben[4] hat, nicht immer genau definiert wird. Im allgemeinen pflegt man wohl hierunter denjenigen stationären Bewegungszustand zu verstehen, dem ein schwingungsfähiges System unter dem Einfluß einer periodischen Störungskraft für $t \to \infty$ zustrebt („Definition I"). Den Anlaß zu dieser „Definition I" gibt die Tatsache, daß sich das Integral

$$x(t) = \frac{1}{m\omega} \cdot \int_0^t e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \cdot \sin \omega (t-s) \cdot K(s)\, ds \qquad (1,1)$$

$$\left(\omega^2 = \frac{c}{m} - \frac{p^2}{4m^2} > 0\right)$$

[1] H. Schmidt, ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926.

[2] l. c. S. 475.

[3] R. Weyrich, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. zu Marburg, 1925, S. 155.

[4] l. c. S. 198.

der Schwingungsgleichung

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + p \cdot \frac{dx}{dt} + c \cdot x = K(t) \tag{1,2}$$

mit der mit der Periode 2τ periodischen, lediglich als absolut integrabel vorauszusetzenden Störungsfunktion $K(t)$ sowie mit den Anfangsbedingungen

$$x(0) = x'(0) = 0$$

in der Form

$$x(t) = e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t)\} + \varphi(t) \tag{1,3}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= -\varphi(0), \\ C_2 &= -\frac{p}{2m\omega} \cdot \varphi(0) - \frac{1}{\omega} \cdot \varphi'(0) \end{aligned}\right\} \tag{1,31}$$

schreiben läßt[1], wobei dann die mit der Periode 2τ periodische, stetige und stetig differenzierbare[2] Funktion

$$\varphi(t) = \frac{1}{m\omega} \cdot \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \sin\omega(t-s) \cdot K(s)\, ds, \tag{1,4}$$

für die augenscheinlich

$$\varphi(t) = \lim_{t \to \infty} x(t)$$

gilt, als erzwungene Schwingung bezeichnet wird. Bei Zulassung dieser Definition I ist natürlich die oben zitierte Bemerkung durchaus unzutreffend. Allein es ist damit zu rechnen, daß in dem durch (1,4) gegebenen stationären Bewegungszustand eine gewisse Anzahl an bestimmten Stellen jeder einzelnen Periode stets erneut erregter Eigenschwingungen auftritt. Ein einfaches Beispiel hierfür, auf das bereits F. Emde[3] hingewiesen hat, bietet der durch

$$K(t) = \left\{\begin{array}{l} K_0 \text{ für } 0 < t < \tau, \\ 0 \text{ für } \tau < t < 2\tau \end{array}\right\} \tag{2,1}$$

mit

$$K(t + \nu \cdot 2\tau) = K(t) \tag{2,11}$$

---

[1] Vgl. G. Duffing, Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung (Braunschweig 1918), S. 11; ferner R. Weyrich, l. c. S. 170.

[2] H. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 43, 1927.

[3] F. Emde, Elektrot. u. Maschinenb. **28**, 1067, 1910.

gekennzeichnete Fall einer durch eine rechteckige Mäanderkurve dargestellten Störungsfunktion, für den sich als Lösung [1]

$$\left.\begin{aligned} x(t) = &-\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)}\cdot\left\{\cos(\omega t)+\frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t)\right\}\\ &-\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t+\tau)+\frac{p}{2m\omega}\sin\omega(t+\tau)\right\}\\ &+\frac{K_0}{2c}\cdot\{1-(-1)^n\}\\ &+(-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}t'}\cdot\left\{\cos(\omega t')+\frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t')\right\}\\ &+(-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t'+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t'-\tau)+\frac{p}{2m\omega}\sin\omega(t'-\tau)\right\} \end{aligned}\right\} \quad (2,2)$$

mit

$$F = 1+2e^{-\frac{p}{2m}\tau}\cdot\cos(\omega\tau)+e^{-\frac{p}{m}\tau}$$

und

$$t = (n-1)\tau + t' \quad \begin{pmatrix} n = 1,2,3,\ldots \\ 0 \leqq t' < \tau \end{pmatrix}$$

ergibt. In bezug auf die in (1, 3) eingeführte Darstellungsform gilt dabei

$$e^{-\frac{p}{2m}t}\cdot\{C_1\cdot\cos(\omega t)+C_2\cdot\sin(\omega t)\}$$

$$\begin{aligned} = &-\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)}\cdot\left\{\cos(\omega t)+\frac{p}{2m\omega}\cdot\sin(\omega t)\right\}\\ &-\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t+\tau)+\frac{p}{2m\omega}\cdot\sin\omega(t+\tau)\right\} \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \varphi(t) = &\frac{K_0}{2c}\cdot\{1-(-1)^n\}\\ &+(-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}t'}\cdot\left\{\cos(\omega t')+\frac{p}{2m\omega}\cdot\sin(\omega t')\right\}\\ &+(-1)^n\cdot\frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t'+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t'-\tau)+\frac{p}{2m\omega}\sin\omega(t'-\tau)\right\}, \end{aligned}$$

doch wird man statt (2, 2) wohl zweckmäßiger die unmittelbar aus (1, 1) zu entnehmende Lösungsform

$$\begin{aligned} x(t) = &\frac{K_0}{2c}\cdot\{1-(-1)^n\}-\frac{K_0}{c}\cdot\sum_{\nu=1}^{n}(-1)^{\nu-1}\cdot e^{-\frac{p}{2m}\{t'+(n-\nu)\tau\}}\\ &\cdot\left[\left[\cos\omega\{t'+(n-\nu)\tau\}+\frac{p}{2m\omega}\cdot\sin\omega\{t'+(n-\nu)\tau\}\right]\right. \end{aligned}$$

[1] H. Schmidt, l. c. **39**, 480.

wählen, weil hierin die an jeder einzelnen Sprungstelle der Störungsfunktion (2, 1) stets neu erregten Eigenschwingungen des harmonischen Oszillators besonders deutlich zum Ausdruck gelangen. Hier liegt es nun offenbar nahe, unter erzwungener Schwingung lediglich die Funktion

$$\frac{K_0}{2c} \cdot \{1 - (-1)^n\}$$

zu verstehen, d. h. allgemein gesprochen denjenigen Bewegungsvorgang, den man aus dem durch (1, 4) gegebenen stationären Zustand dadurch erhält, daß man sämtliche explizite in ihm auftretenden Eigenschwingungen des Oszillators abtrennt („Definition II"). Denn wenn man überhaupt zwischen Eigenschwingungen und erzwungener Schwingung unterscheiden will, wird man doch wohl jede Funktion von der Form

$$e^{-\frac{p}{2m}\cdot(t'+t_0)} \cdot \{C_1 \,.\, \cos\omega(t'+t_0) + C_2 \,.\, \sin\omega(t'+t_0)\}$$

mit festem t_0 als eine Eigenschwingung ansprechen müssen, und die Bezeichnung „erzwungeue Schwingung" wäre dann eben für diejenige Bewegung zu reservieren, die eine mehr oder minder verzerrte Wiedergabe der den gesamten Bewegungsvorgang $x(t)$ bedingenden Störungsfunktion $K(t)$ darstellt. Auf Grund der Definition II sind also beispielsweise die mit Hilfe eines Oszillographen aufgenommenen Kurven, falls man dabei, wie in der Praxis allgemein üblich, die Eigenschwingungen des Oszillographen wegdämpft, unmittelbar als Wiedergaben von „erzwungenen Schwingungen" anzusehen, und dies dürfte sich vollständig mit der in der Praxis vertretenen Auffassung des Tatbestandes in Übereinstimmung befinden. So ist in der Literatur wiederholt[1] darauf hingewiesen worden, daß die mit (1, 1) unter der Voraussetzung einer absolut integrablen Störungsfunktion $K(t)$ vollkommen identische[2] Lösungsform

$$x(t) = e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \,.\, \cos(\omega t) + C_2 \,.\, \sin(\omega t)\} + \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} d_\mu\, c_\mu\, e^{\frac{\pi}{\tau} i\mu(t-\psi_\mu)}$$

mit

$$C_1 = -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} d_\mu\, c_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu},$$

$$C_2 = -\frac{p}{2m\omega} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} d_\mu\, c_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu} - \frac{\pi i}{\omega\tau} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \mu\, d_\mu\, c_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu}$$

[1] Vgl. z. B. F. Emde, l. c. S. 1068; G. Duffing, l. c. S. 10; H. Zöllich, Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern **1**, 24, 51, 1920; R. Weyrich, l. c. S. 158.

[2] R. Weyrich, l. c.; H. Schmidt, l. c. **42**.

sowie

$$d_\mu^2 = \frac{1}{\left(c - m\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2\right)^2 + p^2 \cdot \frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2}$$

und

$$\frac{\pi}{\tau}\mu\,\psi_\mu = \operatorname{arc\,tg}\frac{p \cdot \frac{\pi}{\tau}\mu}{c - m\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2},$$

zu der man mit Benutzung des formalen Ansatzes

$$K(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i\mu t}$$

mit

$$c_\mu = \frac{1}{2\tau} \cdot \int_0^{2\tau} K(s)\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu s}\, ds$$

unter Anwendung des für lineare Differentialgleichungen gültigen Superpositionsprinzips gelangt, nicht immer als zweckmäßige Darstellung des Schwingungsvorganges anzusehen ist, und dies besagt eben nichts anderes, als daß man den „erzwungenen Vorgang" losgelöst von sämtlichen Eigenschwingungen des Oszillators dargestellt haben möchte. In diesem Sinne ist nun auch die eingangs zitierte Bemerkung zu verstehen, die mit stillschweigender Benutzung der Definition II die Tatsache zum Ausdruck bringen sollte, daß die Eigenschwingungen eines Oszillators nicht nur beim Einsetzen einer Störungskraft erregt werden, sondern unter gewissen Umständen überdies auch im weiteren Verlauf des Bewegungsvorganges in regelmäßigen Intervallen in die Erscheinung treten können.

Ausdrücklich sei zum Schlusse hervorgehoben, daß die beiden im vorhergehenden in Betracht gezogenen Auffassungen des Bewegungsvorganges, der bei einem unter der Einwirkung einer periodischen Störungskraft stehenden harmonischen Oszillator erfolgt, an sich durchaus gleichberechtigt und beide richtig sind, und daß es sich lediglich darum handeln kann, diejenige Auffassung zu bevorzugen, die den praktisch vorliegenden Verhältnissen am besten gerecht wird.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Mai 1927.

Bemerkungen zu den Gravitationsgleichungen der Allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 31. Mai 1927.)

Der Zeitbegriff der A. R. Th. ist ein ganz anderer als der der Sp. R. Th. Die Einsteinschen Gravitationsgleichungen an sich definieren keineswegs eine eindeutige Metrik des Raumes, sie definieren nicht einmal die elliptische Bewegung der Planeten, falls nicht einer an sich willkürlichen Konstante ein ganz bestimmter Wert beigelegt wird. Die relativistische Theorie von einem sogenannten Welthorizont erscheint unhaltbar.

§ 1. Die Spezielle Relativitätstheorie (Sp. R. Th.) hatte die Zeit in der Art relativiert, daß sie den Zeitablauf zu einer Funktion der Relativbewegung zweier Beobachter[1] machte. Die damit verbundene Kritik der Begriffe „Raum" und „Zeit" erschien, obwohl oder vielleicht weil sie allen bisherigen Ansichten widersprach, vielen als besonders große Leistung. Der Nichtrelativist aber steht auf dem Standpunkt, daß der Sp. R. Th. eine Verwechslung des Begriffs der Zeit an sich mit dem einer durch Lichtsignale übermittelten Zeit unterlaufen ist. Daß letztere „relativ" sein muß, ist von vornherein offenkundig.

In der Allgemeinen Relativitätstheorie (A. R. Th.) ist der Zeitbegriff ein völlig anderer als in der Sp. R. Th. Denn dort hängt der Zeitablauf nicht von der Relativbewegung zweier beliebiger[2] Beobachter ab, sondern von der Entfernung des Beobachters von einem Gravitationszentrum[3], von der Umlaufbewegung des Beobachters um dieses Zentrum nur insofern, als diese vermöge der Keplerschen Gesetze bzw. der Newtonschen Theorie aus jener Entfernung zwingend folgt. In der A. R. Th. spielt also gerade das Relativitätsprinzip, das wegen seiner scheinbaren Beziehung zum philosophischen Relativismus auch dort Anklang fand, wo man der Physik fremd gegenüber stand, eine recht untergeordnete Rolle. Denn die A. R. Th. ist in der Hauptsache eine neuartige Gravi-

---

[1] Vgl. ZS. f. Phys. **43**, 499 ff., 1927.

[2] Da diese beiden Beobachter offenbar ganz beliebige sein können, hat die Sp. R. Th. an Stelle einer klaren Definition des Zeitbegriffs nur die völlige Destruktion eines solchen bewirkt, man kann sagen: einen absoluten Agnostizismus dem Zeitbegriff gegenüber.

[3] Vgl. ZS. f. Phys. **35**, 108, 1926.

tationstheorie, genauer gesagt eine künstliche Modifikation[1] des Newtonschen Gesetzes, indes keine Gravitationstheorie in dem Sinne, daß damit das Rätselhafte der Schwerkraft wirklich anschaulicher würde, wie z. B. durch die Theorie von Le Sage. Die Eigenart der neuen Hypothese besteht im wesentlichen nicht etwa in irgend einer Relativierung, sondern bekanntlich darin, daß an die Stelle des dreidimensionalen Raumes (R_3) gewaltsam die „vierdimensionale Raumzeitwelt", d. h. ein etwas modifizierter R_4 gesetzt und im Zusammenhang damit die Realität der Euklidischen Geometrie geleugnet wird.

Für den Nichtrelativisten, der an die Realität eines R_4 nicht zu glauben vermag, besagt diese Vertauschung, daß das physikalisch noch ungenügend Erklärte durch das überhaupt nicht oder kaum Vorstellbare erklärt werden soll. Auf rein spekulativem Wege aber vermag wohl niemand einen Gegner davon zu überzeugen, daß der Weltraum drei oder vier oder vielleicht noch mehr Dimensionen besitzt; ebensowenig wie sich tatsächlich beweisen läßt, ob die Euklidische oder die Riemannsche oder die Lobatschewskysche oder die sogenannte Lichtgeometrie der Wirklichkeit entspricht[2].

§ 2. Der Schwerpunkt der Einsteinschen Gravitationstheorie, die dem Nichtmathematiker leider ganz unzugänglich ist[3], liegt bekanntlich in dem Postulat, daß die Komponenten eines bestimmten Tensors des R_4, den sie „verjüngten Riemann-Christoffelschen Tensor" nennt, sämtlich gleich Null[4] sein sollen. Beweisen läßt sich diese Hypothese nicht. Die formale Begründung, das damit erhaltene Naturgesetz sei dem Newtonschen deshalb vorzuziehen, weil es zahlreichen (nötigen und un-

---

[1] Der vielfach verbreitete Glaube (so z. B. auch Brockhaus, „Handbuch des Wissens" II, S. 277, 1926), die Newtonsche Theorie sei ein „Spezialfall" der (vollständigeren) Einsteinschen, ist natürlich ein Irrtum. Beide Theorien stimmen zwar nahe überein, aber widersprechen sich.

[2] Die stärkeren Argumente dürften für den R_3 und Euklid sprechen, während vierte Dimension und Raumkrümmung gerade auf die Psyche des heutigen Menschen eine mächtige Anziehung ausüben.

[3] Jede Popularisierung derselben scheitert bekanntlich. Die „rascher oder langsamer gehenden Uhren" und die länger oder kürzer werdenden „Maßstäbe" erzeugen zwar Bewunderung, können aber dem Laien das Wesentliche niemals klar machen.

[4] So nach der ersten Gravitationstheorie. Der Unterschied der zweiten von der ersten ist derart gering, daß er für unsere Beobachtungen niemals in die Erscheinung treten kann; ähnlich, wie wenn an die Stelle des Newtonschen Gesetzes $F \cdot \frac{m_1 m_2}{r^2}$ z. B. $F \cdot \frac{m_1 m_2}{r^2}(1 + 10^{-50} r^3)$ gesetzt würde.

nötigen) Koordinatentransformationen gegenüber invariant sei[1], vermag dem Nichtrelativisten einen Beweis nicht zu ersetzen. Denn ihm leuchtet von vornherein keineswegs ein, warum die Natur ihre Gesetze nach speziellen Kapiteln der moderneren Mathematik eingerichtet haben sollte.

Der genannte Tensor hat ursprünglich 16 Komponenten G_{ik} ($i, k = 1, 2, 3, 4$) entsprechend den bekannten 16 Komponenten g_{ik} des sogenannten „Fundamentaltensors", aus denen er (durch an sich einfache, aber sehr umständliche Operationen) abgeleitet ist. Es erscheint nicht überflüssig, zusammenfassend darauf hinzuweisen, daß diese Ableitung in der Bildung eines ziemlich verwickelten Aggregats aus den nach den Koordinaten des angezogenen Massenpunkts genommenen partiellen Differentialquotienten der verschiedenen g_{ik} besteht. Da die g_{ik} Funktionen der Koordinaten[2] (bei Einführung von Polarkoordinaten schließlich nur noch des Radiusvektors r) sind, so werden auch die G_{ik} Funktionen von r. Auf diese Weise wird das einfache klassische Gravitationspotential k^2/r durch eine größere Anzahl verwickelter Funktionen von r ersetzt, ohne daß die A. R. Th. den Beweis führen könnte, daß sie damit der Wirklichkeit tatsächlich näher käme. Der Gedanke, gewisse Funktionen des Radiusvektors gleich Null zu setzen, ist an sich kein neuer, sondern nur eine Erweiterung des alten Gedankens, wonach der sogenannte Laplacesche Operator des Newtonschen Potentials φ verschwindet, nämlich

$$\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0. \tag{1}$$

Die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung, die übrigens in der Praxis nicht allzuviel geleistet hat, ist bekanntlich

$$\varphi = k^2/r, \tag{2}$$

worin k^2 die Integrationskonstante ist. Die formale Übertragung dieser Operation auf den R_4, nämlich $\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial u^2}$, würde auf die Lösung

$$\varphi = \frac{C}{\varrho^2} \tag{3}$$

führen, wo $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2 + u^2}$ den Radiusvektor des R_4 darstellt. Abgesehen davon, daß ein solches Potential niemals mit der Natur in

[1] Vgl. W. Pauli, Enc. d. Math. Wiss. V, 2, S. 710. Ich vermag in keiner Weise einzusehen, weshalb dieses Postulat zwingend sein soll, und ziehe es vor, mich ihm nicht anzuschließen.

[2] Aber nur der sogenannten Raumkoordinaten. Darin liegt der Unterschied der „Raumzeitwelt" vom eigentlichen R_4.

Übereinstimmung gebracht werden könnte, kann die A. R. Th. mit dem Radiusvektor des R_4 schon deshalb nicht arbeiten, da er, weil in der Hauptsache von der Zeitkoordinate $u = ct$ (c Lichtgeschwindigkeit) abhängig, von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen müßte, während r im Gravitationsfeld des R_4 eine periodische Funktion mit einem wohldefinierten Mittelwert ist. Aus diesem Grunde war für die A. R. Th. eine Verallgemeinerung der Laplaceschen Operation auf diesem Wege nicht möglich.

§ 3. Für die Praxis war es ein wesentlicher Vorteil, daß Eddington[1] die 16 Gleichungen der G_{ik} auf drei reduziert hat, nämlich auf

$$G_{11} = 0, \quad G_{22} = 0, \quad G_{44} = 0, \tag{4}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \mu'' + \tfrac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{r}(2\mu' - \lambda') + \tfrac{1}{2}\mu'^2 - \tfrac{1}{2}\lambda'\mu' - \tfrac{1}{4}\lambda'\nu' + \tfrac{1}{4}\nu'^2, \\ G_{22} &= -1 + e^{\mu-\lambda}\left[1 + \tfrac{1}{2}r(4\mu' + \nu' - \lambda') + \tfrac{1}{2}r^2\mu'' + \tfrac{1}{2}r^2\mu'(\mu' + \tfrac{1}{2}\nu' - \tfrac{1}{2}\lambda')\right], \\ G_{44} &= -e^{\nu-\lambda}\left[\tfrac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{r}\nu' + \tfrac{1}{2}\nu'(\mu' - \tfrac{1}{2}\lambda' + \tfrac{1}{2}\nu')\right] \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ist und λ', μ', ν' die ersten, μ'', ν'' die zweiten Differentialquotienten nach r der unten zu definierenden Funktionen λ, μ, ν sind. Diese Formeln sind nur deshalb kein offenkundiger Vorstoß gegen die Naturbeobachtung, weil sie für sich allein gar nicht in die Erscheinung treten, sondern nur im Zusammenhang mit dem relativistischen Ausdruck für das Linienelement ds des R_4[2]:

$$ds^2 = g_{11}dr^2 + g_{22}d\vartheta^2 + g_{33}d\varphi^2 + g_{44}dx_4^2 \quad (\text{mit } g_{33} = g_{22}\sin^2\vartheta), \tag{6}$$

der die sonst gebräuchlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die Bewegung eines massenlosen Punktes im Gravitationsfelde zu ersetzen hat. Wegen des in Fußnote 2 betonten Umstandes leuchtet sofort ein, daß das letzte Glied rechts die drei anderen an Größenordnung weit überwiegt und daß, wie ja auch Einstein selbst[3]) einräumt, die im wesentlichen von g_{44} abgeleitete Komponente G_{44} im Einsteinschen

[1] A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung (Übersetzung von The mathematical Theory of Relativity) 1925, S. 134. Es fallen sechs G_{ik} wegen der Symmetrie des „Fundamentaltensors" aus, drei weitere durch $G_{14} = G_{24} = G_{34} = 0$ (vgl. die vorhergehende Fußnote), die übrigen durch die Einführung von Polarkoordinaten ($x = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$) und dadurch, daß wegen Bewegung in einer Ebene $\vartheta = \pi/2$ ist.

[2] Ich behalte hier absichtlich $x_4 = c.t$ bei, da man, wenn man wie Eddington a. a. O. einfach $x_4 = t$ schreibt und dafür die Zeiteinheit ändert, sich über die Tatsache hinwegtäuscht, daß in den uns geläufigen Einheiten das letzte Glied in (6) 10^8mal so groß ist als die ersten.

[3] Grundlage der A. R. Th. 1916, S. 58.

Gravitationsgesetz vorwiegend in die Erscheinung tritt. Da die Gleichungen (4) eigentlich nur Näherungen sein sollen, müßte daher nach den Grundsätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung der Gleichung für G_{44} ein viel höheres Gewicht beigelegt werden[1], als denen für G_{11} und G_{22}. Allein die A. R. Th. muß natürlich alle drei Gleichungen als gleichwertig behandeln und glaubt auf diese Weise das Newtonsche Gesetz ergänzen und verbessern zu können. Da gemäß den Festsetzungen der A. R. Th. für $r \to \infty$ die Lorentztransformation erscheinen soll[2], sind Grenzwerte der g_{ik} für $r \to \infty$ erforderlich und Eddington schreibt sehr zweckmäßig[3]:

$$ds^2 = -e^{\lambda} dr^2 - e^{\mu}(r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) + e^{\nu} dx_4^2 \qquad (7)$$

mit $\lim e^{\lambda}$, $\lim e^{\mu}$ und $\lim e^{\nu} = 1$ für $r \to \infty$, so daß

$$g_{11} = -e^{\lambda}, \quad g_{22} = -r^2 e^{\mu}, \quad g_{44} = e^{\nu} \qquad (8)$$

ist.

Der Nichtrelativist ist natürlich gezwungen, die Formeln (4) bis (8) sämtlich abzulehnen, weil er keinen Glauben an den R_4 hat und weil er das in den Grenzbedingungen enthaltene Relativitätsprinzip als Folge einer quaternio terminorum zwischen dem Begriff „Zeit" und dem Begriff „durch Lichtsignale eines relativ bewegten Beobachters vermittelte Zeit" ansehen muß, so daß für ihn die Funktionen μ und ν kein wirkliches Dasein haben und daher ihre Berücksichtigung das Newtonsche Gesetz nicht verbessern, sondern verfälschen muß. Auch die letzte der Formeln (5), die für G_{44}, kann ihm wegen ihrer Herkunft nur als eine relative Näherung, aber nicht als absolute Wahrheit gelten. Denn nur wenn $\mu = \lambda = 0$ gesetzt und die kleine Größe ν'^2 vernachlässigt wird, so wird $G_{44} = 0$ zu $\nu'' + \frac{2}{r}\nu' = 0$ und dies gibt integriert $\nu = C_1 + \frac{C_2}{r}$, d. h. mit $C_1 = 0$ und $C_2 = k^2$ das Newtonsche Potential[4]. Dieses Ergebnis ist aber durchaus keine Bestätigung der großen Leistung[5] der A. R. Th., sondern liegt einfach daran, daß die überaus umständliche Herleitung des Tensors der G_{ik}, wenn dabei alle g_{ik}, außer g_{44}, wie das für den Nichtrelativisten selbstverständlich ist, als Konstante behandelt werden, bis auf einen verschwindenden Unterschied identisch mit der Laplaceschen Operation $\Delta\varphi$ wird, die, wenn gleich Null gesetzt, die

[1] Damit würde man sich der Newtonschen Theorie erheblich mehr nähern.
[2] Der einzige Punkt, durch den ein Zusammenhang mit der Sp. R. Th. gewahrt wird.
[3] A. a. O. S. 115, Formel (38, 12).
[4] Siehe oben Formel (2).
[5] Vgl. W. Pauli, Enc. d. Math. Wiss. V, 2, S. 726.

Funktion Const/r ebenso bestimmt definiert, wie z. B. die Operation $d\varphi/\varphi$ den natürlichen Logarithmus.

§ 4. Eine allgemeine Lösung der Gleichungen (4) ist meines Wissens noch nicht gefunden worden; wahrscheinlich ist sie unmöglich. Dagegen sind einige partikuläre Lösungen wohl bekannt und es ist auch unbestritten, daß jedenfalls diese für die Störung des Perihels der Planetenbahnen die bekannte Einsteinsche Formel

$$\Delta\tilde{\omega} = 3\alpha\frac{\pi}{p} = 24\pi^3\frac{a^2}{T^2c^2(1-e^2)}, \tag{9}$$

das einzige Kriterium für die A. R. Th. liefern [1].

Ob es eine allgemeine Lösung gibt, die für $\Delta\tilde{\omega}$ einen eindeutigen Ausdruck liefert, ist fraglich. Früher habe ich einmal gezeigt [2], daß, wenn λ, μ, ν als ganze Funktionen dritten Grades in $1/r$ behandelt und in (5) die Glieder mit α^2 gegen die mit α (d. h. 10^{-8} gegen die Einheit) vernachlässigt werden, ein eindeutiger Wert von $\Delta\tilde{\omega}$ nicht besteht. Indes habe ich die Frage im folgenden erneut behandelt [3] unter Beibehaltung der genannten kleinen Glieder, was zu einem anderen Ergebnis führt, nämlich dem, daß, wie ich früher fand, die Gleichungen (4) und (5) in der Tat unendlich vieldeutig sind, daß aber die Beziehung (6), sobald man sie zu genäherter Übereinstimmung mit dem Newtonschen Gesetz zwingt — aber auch nur dann —, tatsächlich einen eindeutigen Wert für $\Delta\tilde{\omega}$ zu liefern scheint.

Aus (4) und (5) gewinnt man durch leichte Rechnung zunächst die bequemeren Formeln

$$\nu'' + \frac{2}{r}\nu' + \tfrac{1}{2}\nu'(2\mu' - \lambda' + \nu') = 0. \tag{10}$$

$$r(\mu' + \nu') + \tfrac{1}{4}r^2\mu'(\mu' + 2\nu') + 1 - e^{\lambda-\mu} = 0. \tag{11}$$

$$\mu'' + \frac{1}{r}(2\mu' - \lambda' - \nu') + \tfrac{1}{2}\mu'(\mu' - \lambda' - \nu') = 0. \tag{12}$$

---

[1] Vgl. Einstein, a. a. O. S. 64; $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$, k Gaußsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, $p = a(1-e^2)$, a große Halbachse, e Exzentrizität, T Umlaufszeit. Man pflegt zu übersehen, wie ungemein geringfügig dieser kritische Betrag ist; z. B. für die Erde jährlich weniger als 0,04 Bogensekunden.

[2] ZS. f. Phys. **36**, 159 ff., 1926 bzw. Astr. Nachr. **226**, 387 ff., 1926, Nr. 5424; vgl. ZS. f. Phys. **35**, 504, 1926.

[3] Anlaß boten mir die Bemerkungen des Herrn M. S. Vallarta (ZS. f. Phys. **40**, 893, 1927), dessen Arbeit im Journ. Math. and Phys. mir bis jetzt nicht zugänglich war. Damit wird ihm zugleich erwidert. Daß die Gravitationskraft im Atommodell einen bemerkbaren Einfluß neben der elektrischen Kraft haben könnte, scheint mir ausgeschlossen zu sein. Hierin stimme ich Herrn J. Kudar durchaus zu.

Die Bemerkung ist nicht überflüssig, daß zwar die spezielle Annahme $\mu' = 0$, wie ein Blick auf (12) zeigt, die Beziehung $\lambda' = -\nu'$ zwingend mit sich führt, nicht aber umgekehrt die Annahme $\lambda' + \nu' = 0$ die Beziehung $\mu' = 0$ verlangt. Vielmehr wird dadurch (12) zu

$$\mu'' + \frac{2}{r}\mu' + \tfrac{1}{2}\mu'^2 = 0. \qquad (12\,a)$$

Eddington vermutet, daß g_{11}, g_{22} und g_{44}, also auch λ, μ, ν willkürliche Funktionen von r sein können. Im vollen Sinne des Wortes ist das jedoch augenscheinlich ausgeschlossen, da ja, wie oben gezeigt, z. B. (10) sehr genähert die Funktion Const/r definiert. Es läßt sich indessen der Probeansatz machen[1]:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= -\frac{\alpha}{r}\left(l_1 + \frac{1}{2}\frac{l_2}{r} + \frac{1}{3}\frac{l_3}{r^2} + \cdots\right), \\ \mu &= -\frac{\alpha}{r}\left(m_1 + \frac{1}{2}\frac{m_2}{r} + \frac{1}{3}\frac{m_3}{r^2} + \cdots\right), \\ \nu &= -\frac{\alpha}{r}\left(n_1 + \frac{1}{2}\frac{n_2}{r} + \frac{1}{3}\frac{n_3}{r^2} + \cdots\right), \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

worin l_i, m_i, n_i vorläufig unbestimmte Konstanten sind und wobei angenommen wird, daß die Reihen in den Klammern, sowie ihre ersten und zweiten Differentialquotienten nach r konvergieren[2]. α ist die in Einsteins Originalarbeiten so bezeichnete Größe, deren Wert bekanntlich $= 2k^2/c^2$ ist. Wegen dieser Kleinheit von α ist eine Transformation des Radiusvektors[3] von der Art $\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r}\left(1 + \frac{\sigma}{r}\right)$ usw. zulässig, solange σ von der Größenordnung α ist, aber nur insofern, als in der kritischen Formel für $\Delta\tilde{\omega}$ Größen von der Ordnung α^2, die im Jahrhundert

[1] An und für sich würden die Gravitationsformeln durchaus nicht bedingen, daß dabei α eine sehr kleine Größe von bestimmtem Werte ist. Allein ohne diese Einschränkung könnten die Einsteinschen Gravitationsformeln nicht einmal angenähert mit dem Newtonschen Gesetz in Übereinstimmung gebracht werden.

[2] Damit soll aber nicht gesagt sein, daß die Konstanten mit höherem Index als 1 von der Ordnung α oder kleiner sein müssen.

[3] In der Relativitätstheorie sind derartige Transformationen des (dort als semieuklidisch anzusehenden) Radiusvektors angeblich ganz allgemein zulässig unter Berufung auf die Nichteuklidizität der „Raumzeitwelt". Inwieweit dieses semieuklidische r dem euklidischen r gleichgesetzt werden darf, ist strittig; im euklidischen Raum wären solche Transformationen nur als Näherungen innerhalb sehr enger Grenzen des Parameters zulässig. Anderenfalls würde die Kegelschnittgleichung $r = p:(1 + e\cos w)$ (w wahre Anomalie) zerstört.

nur einige Milliontel Bogensekunden betragen würden, praktisch verschwinden.

§ 5. Werden die Ausdrücke (13) in (10), (11) und (12) eingesetzt, so lassen sich durch die Methode der Koeffizientenvergleichung die Konstanten zwar nicht einzeln[1] bestimmen, aber doch diejenigen Beziehungen gewinnen, die von den Einsteinschen Gleichungen zwingend gefordert werden. Vorweg sei nochmals betont (vgl. Fußnote 3), daß die Einsteinsche Gravitationstheorie der Astronomie gegenüber überhaupt nur dadurch möglich wird, daß — und zwar speziell in der dritten Gleichung (13) [für (10)] — der sehr kleine Faktor α angesetzt wird. In den Gleichungen (4) und (5) an sich ist eine solche Einschränkung keineswegs bedingt.

Die niederste Potenz von $1/r$ in (10) liefert zunächst

$$-2n_1 + 2n_1 = 0.$$

Diese an sich triviale Formel ist von wichtiger Bedeutung, da sie zeigt, daß, soweit die Gravitationsgleichungen an sich in Betracht kommen, die Konstante n_1 vollkommen willkürlich ist, worauf besonders hingewiesen wird. Ebenso ist m_1 eine völlig willkürliche Konstante, die beliebig groß, positiv oder negativ gewählt werden kann, denn (11) und (12) geben übereinstimmend lediglich die Beziehung

$$l_1 = -n_1. \tag{14}$$

Hiermit folgt aus (11) und (12) weiter

$$m_2 + l_2 + 2n_2 = \alpha\left(\tfrac{1}{2}m_1^2 + m_1 n_1 + n_1^2\right),$$
$$m_2 + l_2 + n_2 = \tfrac{1}{2}\alpha m_1^2$$

und hieraus

$$n_2 = \alpha n_1 (m_1 + n_1), \tag{15}$$

eine Formel, die sich überdies übereinstimmend auch aus (10) ableitet. Weiterhin folgt, daß die Summe $l_2 + m_2$ von der Größenordnung α ist, woraus sich die Beziehung ergibt, daß $l_2 \cong -m_2$ bis auf eine Größe von der Ordnung α ist, aber zunächst noch nicht, daß l_2 und m_2 einzeln für sich von dieser Ordnung sein müssen. Aus (10) entnimmt man jedoch weiter

$$n_3 = \frac{\alpha}{4}\left[2m_1 n_2 + n_1(3n_2 + 2m_2 - l_2)\right] \cong -\frac{\alpha}{4} n_1 m_2$$

und

$$n_4 = \frac{\alpha}{6}\left(2m_1 n_3 + 4n_1 n_3 + 2m_2 n_2 - l_2 n_2 - n_2^2\right) \cong \frac{\alpha}{3} m_1 m_3 \cong 0,$$

[1] Dies liegt an der Eigenart des Gleichungssystems; es bleiben naturgemäß gewisse Konstanten als Integrationskonstanten willkürlich.

(11) und (12) ergeben

$$2\,m_3 + l_3 \cong \tfrac{3}{2}\,\alpha\,(-\,3\,n_1 l_2 - m_1 l_2)$$

und

$$2\,m_3 + l_3 \cong \tfrac{1}{2}\,\alpha\,m_1\,(2\,m_2 - l_2)$$

und aus diesen Relationen folgt

$$m_2 \cong 0, \text{ daher auch } l_2 \cong 0 \text{ und } n_3 \cong 0. \qquad (16)^1$$

In dieser Weise kann die immer weitläufiger werdende Rechnung fortgesetzt werden. Dabei ist es zwar wenig wahrscheinlich, aber immerhin anscheinend nicht ausgeschlossen, daß von den Konstanten mit höherem Index irgend eine größer sein könnte, als von der ersten Ordnung in α. Sie würde sich dann in der Störungsformel etwa ebenso stark auswirken wie l_1, m_1 und n_1, anderenfalls aber ebenso wie die hypothetische Weltkrümmung der A. R. Th. überhaupt nicht.

§ 6. Ich habe früher gezeigt[2], daß der Einfluß der Metrik der A. R. Th. auf die Planetenbahnen als eine „störende Kraft" aufgefaßt und nach den bekannten Störungsformeln der Astronomie behandelt werden darf. Die Komponenten dieser Kraft, nämlich R in Verlängerung des Radiusvektors und S senkrecht dazu in der Bahnebene, sind gegeben durch[3]

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{k^2}{r^2} - \tfrac{1}{2}\,c^2 e^{\nu-\lambda}\nu' + [(e^{\mu-\lambda}-1) + \tfrac{1}{2}\,r\mu']\,r\frac{dw^2}{dt^2} + (\nu' - \tfrac{1}{2}\,\lambda')\frac{dr^2}{dt^2}, \\ S &= \frac{k}{r}\sqrt{p}\,e^{\nu-\mu}\,(\nu' - \mu')\frac{dr}{dt}. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Daraus folgt, wie a. a. O. gezeigt, indem man von der unabhängigen Veränderlichen t auf die unabhängige Veränderliche w übergeht, durch Einsetzen der elliptischen Werte von $r\frac{dw^2}{dt^2}$ und $\frac{dr}{dt}$ und von $c^2 = 2\,\frac{k^2}{\alpha}$ als Differentialgleichung für die Bewegung des Perihels $\tilde{\omega}$

$$\begin{aligned} e\frac{d\tilde{\omega}}{dw} = \cos w \left\{\frac{r^2}{\alpha}\,(1+\nu-\lambda)\,\nu' - 1 + \frac{p}{r}\,(\lambda - \mu - \tfrac{1}{2}\,r\mu')\right\} \\ + \frac{e^2 r^2}{p}\sin^2 w\,(\tfrac{1}{2}\,\lambda' - \nu') + \frac{r^2 e}{p}\sin^2 w\,(2 + e\cos w)\,(\nu' - \mu'). \end{aligned} \qquad (18)$$

---

[1] Dies besagt also, daß m_2, l_2, n_3 von der Größenordnung α sind.

[2] Astr. Nachr. **226**, 391, 1926, Nr. 5424 (22).

[3] k und c Bedeutung wie oben, w wahre Anomalie, wobei $\frac{1}{r} = \frac{1}{p}\,(1 + e\cos w)$, worin e die Exzentrizität ist, im Gegensatz zu e in (8), das dort natürlich die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Werden hier die Ausdrücke (13) eingesetzt, so wird dies, wenn zur Abkürzung x statt $e\cos w$ geschrieben wird:

$$e\frac{d\tilde{\omega}}{dw} = \frac{\alpha}{p}\cos w\left\{\frac{p}{\alpha}(n_1-1)+(1+x)\left(\frac{n_2}{\alpha}+n_1 l_1-n_1^2\right)+(1+x)^2\left(\tfrac{1}{2}m_1-l_1\right)\right.$$
$$\left.+2e\cdot\frac{\sin^2 w}{\cos w}(n_1-m_1)+e^2\sin^2 w\left(\tfrac{1}{2}l_1-m_1\right)\right\}$$
$$+\frac{\alpha}{p^2}\cos w\left\{(1+x)^2\left[\tfrac{1}{2}n_1(l_2-n_2)+\frac{n_2}{\alpha}\right]-(1+x)^3\cdot\tfrac{1}{2}l_2\right.$$
$$\left.+(1+x)\cdot 2e\cdot\frac{\sin^2 w}{\cos w}(n_2-m_2)+(1+x)e^2\sin^2 w\left(\tfrac{1}{2}l_2-m_2\right)\right\}$$
$$+\frac{\alpha}{p^3}\cos w\{\text{Glieder in } l_3,\ m_3,\ n_3,\ n_4\}+\cdots \qquad (19)$$

Bezüglich w zwischen 0 und 2π integriert ergibt dies, wenn (14) und (15) eingesetzt werden, als Apsidenbewegung während eines Planetenumlaufs

$$\Delta\tilde{\omega} = \alpha\frac{\pi}{p}(4n_1-n_1^2+m_1n_1-m_1)$$
$$+\alpha\frac{\pi}{p^2}(n_1l_2-l_2-m_1n_2-2m_2)+\alpha\frac{\pi}{p^3}(\cdots)+\cdots \qquad (20)$$

Sofern man nicht m_1 sehr groß[1] wählt, was aber ohne weiteres zulässig ist, können wegen (16) die gesamten Glieder mit dem Index 2 vernachlässigt werden und wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, die folgenden. Mit dieser Einschränkung bezüglich m_1, aber nur mit dieser bleibt übrig

$$\Delta\tilde{\omega} = \alpha\frac{\pi}{p}n_1\left(4-n_1+m_1-\frac{m_1}{n_1}\right). \qquad (21)$$

Auch in dieser endgültigen (indessen eingeschränkten) Formel ist, soweit die Einsteinschen Gravitationsgleichungen für sich allein in Betracht gezogen werden, sowohl m_1 als n_1 durchaus willkürlich. Diese Gravitationstheorie an sich kann somit über die Säkularbewegung des Perihels etwas Bestimmtes überhaupt nicht aussagen. Sie kann es erst dann, wenn sie bewußt Anschluß an die Newtonsche Theorie oder richtiger an das erste Keplersche Gesetz nimmt. Das erste Glied $\frac{p}{\alpha}(n_1-1)$ in der Formel (19) fällt nämlich zwar bei der Integration über die ganze Peripherie heraus, aber es liefert, was sowohl mit den Gravitationsgleichungen als dem Linienelement der A. R. Th. ohne

[1] Ein entsprechend großes m_1 vermag in m_1n_2 den Faktor α zu beseitigen und dadurch den Betrag von $\Delta\tilde{\omega}$ sehr merklich zu ändern.

weiteres verträglich ist, ein periodisches Störungsglied, dessen Ausdruck $\frac{n_1 - 1}{e} \sin w$ ist. Dieses Glied würde, sobald man dem an sich willkürlichen n_1 einen von 1 merklich verschiedenen Wert zuteilt, eine so große periodische Ungleichheit erzeugen, daß damit die elliptische Bewegung völlig entstellt[1] würde. Dies der innere Grund, weshalb die A. R. Th. für n_1 den Wert $= 1$ wählen muß, den ihre Metrik der Raumzeitwelt an sich keineswegs fordert. Damit, aber auch nur damit verschwindet aus (21) auch die zweite an sich ebenfalls ganz willkürliche Konstante m_1 und (21) reduziert sich auf die Einsteinsche Formel

$$\Delta\tilde{\omega} = 3\alpha\frac{\pi}{p} = 6\,\frac{k^2}{c^2}\frac{\pi}{p}, \qquad (22)$$

jedoch unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß man der Konstanten m_1 keinen zu großen Wert beilegt (siehe Fußnote S. 12) und daß die Konstanten mit höherem Index als 2 sämtlich vernachlässigt werden können.

§ 7. Mit diesen Einschränkungen kann man also sagen, daß die A. R. Th. die Formel (22) „fordere“ [2]. Die Theorie der Massenveränderlichkeit $m = m_0\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$ fordert jedenfalls im Gravitationsfelde $\Delta\tilde{\omega} = \alpha\frac{\pi}{p}$, im Coulombschen $\Delta\tilde{\omega} = \frac{1}{2}\alpha\frac{\pi}{p} = \frac{k^2}{c^2}\frac{\pi}{p}$. Der Versuch, eine Übereinstimmung dieser Theorie mit der A. R. Th. dadurch herbeizuführen, daß etwa die Konstante α größer gewählt wird, würde, wie oben gezeigt wurde, die elliptische Bewegung nicht nur stören, sondern zerstören. Aus diesem Grunde erscheint mir die A. R. Th., soweit sie die Formel (22) verlangt, im Bereiche der Sommerfeldschen Theorie nicht anwendbar. Meinen früheren Bemerkungen[3] hierüber habe ich nur wenig hinzuzufügen. Aus Sommerfelds Lehrbuch[4] geht ganz klar

---

[1] Da das größte Glied der Mittelpunktsgleichung genähert $= 2\,e\sin w$ ist, würde diese Ungleichheit, sobald z. B. $n_1 - 1$ etwa $= \frac{e^2}{5}$ wäre, die Mittelpunktsgleichung um etwa 10 % erhöhen.

[2] Damit modifiziert sich etwas meine ZS. f. Phys. **36**, 160, 1926 ausgesprochene Ansicht. Der Exponent μ im Ausdruck des Linienelements ist jedenfalls unbestimmt. Inwieweit er aus dem Ausdruck $\Delta\tilde{\omega}$ herausfällt, hängt davon ab, ob man für m_1 wenigstens der Größenordnung nach eine Grenze festsetzen will, was ja die A. R. Th. nachträglich tun könnte.

[3] ZS. f. Phys. **36**, 158, 1926 und **38**, 142, 1926.

[4] Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 408—442, besonders die Formeln (10 a), (12), (13 a), (13 b), (14), (23), (24).

hervor, daß seine Feinstrukturkonstante α, die ich hier mit α_s bezeichne, gegeben ist durch

$$\alpha_s = \sqrt{1-\gamma^2}, \tag{23}$$

wo γ die Bedeutung hat, die Sommerfeld a. a. O. S. 411 genau erläutert und weiter, daß dieses γ in meiner obigen Bezeichnung durch[1] $\gamma^2 = 1 - \frac{k^2}{c^2 p}$ gegeben ist. Das α der A. R. Th. ist also gegeben durch

$$\alpha = \frac{2}{p}\alpha_s^2 = \frac{2}{a(1-e^2)}\alpha_s^2. \tag{23a}$$

Daß Sommerfeld ebenfalls der Ansicht ist, die A. R. Th. sei für seine Feinstruktur nicht brauchbar, scheint aus seinen eigenen Worten (a. a. O. S. 413) hervorzugehen: „Indessen zeigt die Ausrechnung, daß unsere relativistische Perihelbewegung[2] trotzdem viel zu klein ist ... Erst der Übergang von der Sp. R. Th. zur A. R. Th. hat Einstein die Möglichkeit gegeben, die beobachtete Merkurperihelbewegung theoretisch zu erklären[3] ... 43″ im Jahrhundert!“

Meines Erachtens bleibt der A. R. Th. nur die Alternative, zu lehren, entweder: die Metrik des Einsteinschen Feldes sei überhaupt gänzlich unbestimmt, oder die Metrik des Raumes sei im Coulombschen Felde eine ganz andere als im Gravitationsfelde. Dann hört aber ebenfalls jede allgemeine Beziehung zwischen Raum und Zeit auf und der A. R. Th. erwüchse die Aufgabe, für das Coulombsche Feld besondere Tensorgleichungen aufzustellen.

§ 8. Endlich darf nicht vergessen werden: die Einsteinsche Gravitationstheorie kann nur das Einkörperproblem, d. h. die Bewegung eines Punktes von verschwindender Masse in einem Gravitationsfeld bemeistern. Sie versagt schon beim Zweikörperproblem[4], das von der Newtonschen Theorie spielend bewältigt wird. Dieser Mangel fällt im Sonnensystem wegen der relativen Geringfügigkeit der Planetenmassen nicht sehr stark auf. Für ein Doppelsternsystem aber, dessen Komponenten vergleichbare Massen haben, wird er nicht nur rechnerisch, sondern auch für die physikalische Vorstellung annähernd unerträglich.

---

[1] A. a. O. (13a) S. 411. Sommerfelds p, eigentlich p_φ ist (a. a. O. S. 409) $= m r^2 \frac{d\varphi}{dt}$; dies ist in meiner Bezeichnung gegeben durch $k\sqrt{p}$ (Flächenintegral).

[2] D. h. $\Delta\tilde{\omega} = \frac{1}{2}\alpha\frac{\pi}{p}$.

[3] D. h. durch $\Delta\tilde{\omega} = 3\alpha\frac{\pi}{p}$.

[4] Vgl. Eddington, a. a. O. S. 136.

Denn dort muß der Relativist sich vorstellen, daß zwei Gravitationszentren und mit ihnen die beiden von ihnen bedingten Metriken des R_4 um den gemeinsamen Schwerpunkt (die Metriken außerdem durcheinander hindurch) rotieren und dabei überdies längs einer „Zeitachse" fortschreiten, die weder durch das eine noch durch das andere Gravitationszentrum geht.

§ 9. Nun besagt die zweite (genauere) Gravitationstheorie Einsteins bekanntlich[1], daß an die Stelle der Gleichungen (4) [mit (5)] die Gleichungen[2]

$$\left.\begin{aligned} G_{ik} &= g_{ik}, \quad \text{d. h.} \quad G_{11} = -\gamma e^{\lambda}, \\ G_{22} &= -r^2\gamma e^{\mu}, \quad G_{44} = +\gamma e^{\nu} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

zu treten haben, worin γ eine sehr kleine Konstante ist. Die strenge Integration der Gleichung (24) scheint unmöglich zu sein. Doch hat die A. R. Th.[3] unter den einschränkenden Voraussetzungen $\mu = 0$ und $\lambda = -\nu$ die Beziehung

$$g_{44} \equiv e^{\nu} = 1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{3}\gamma r^2 \tag{25}$$

abgeleitet und aus der hypothetischen Konstante γ das Vorhandensein eines sogenannten Horizontes der Welt gefolgert. In der Tat wird an einer Stelle, wo e^{ν} verschwindet, der Ausdruck für das Linienelement ds Formel (7) völlig sinnlos. Der Nichtrelativist wird hieraus schließen, daß entweder die Formel (25) einen Irrtum enthält[4] oder daß die gesamte relativistische Gravitationstheorie eine Illusion sein möchte. Der Relativist dagegen löst die Gleichung: $1 - \frac{\alpha}{r_0} - \frac{1}{3}\gamma r_0^2$ oder (nach Vernachlässigung des kleinen $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$ gegen die Einheit) genähert $\frac{1}{3}\gamma r_0^2 = 1$ nach r_0 auf und findet so in einer Entfernung $r_0 = \sqrt{\frac{3}{\gamma}}$ die Grenze der Welt. Indem er weiter feststellt, daß von den beobachteten Himmelskörpern die entferntesten etwa 10^{25} cm von uns entfernt seien, berechnet er $\gamma < 10^{-50}\,\mathrm{cm}^{-2}$, eine Konstante, die er unbedenklich für eine Konstante des Universums hält.

Da dieser angebliche Welthorizont in der popularisierten Wissenschaft[5] eine gewisse Rolle zu spielen beginnt, erscheinen einige kritische Bemerkungen über ihn nicht überflüssig.

---

[1] Vgl. ZS. f. Phys. **35**, 503, Formel (14), 1926.
[2] Vgl. Formel (8).
[3] Vgl. Eddington, a. a. O. S. 143, 144; er schreibt $2m$ statt α und α statt γ.
[4] In der Tat widerspricht (25) dem Postulat $\lim e^{\nu} = 1$ $(r \to \infty)$.
[5] So unter anderen Brockhaus, a. a. O. IV, S. 594, Stichwort „Welt".

Aus der Gleichung (24) für G_{44} folgt, wenn die durch (14) in der Tat sehr nahe gelegte spezielle Hypothese $\lambda = -\nu$ zugrunde[1] gelegt wird,

$$\nu'' + \nu'^2 + \frac{2}{r}\nu' + \mu'\nu' = -2\gamma e^{-\nu}. \tag{26}$$

Aus der Gleichung (24) für G_{11} ergibt sich ebenso

$$2\mu'' + \nu'' + \frac{4}{r}\mu' + \mu'^2 + \frac{2}{r}\nu' + \mu'\nu' + \nu'^2 = -2\gamma e^{-\nu}. \tag{27}$$

Hieraus und aus (26) folgt die Differentialgleichung für μ:

$$\mu'' + \frac{2}{r}\mu' + \tfrac{1}{2}\mu'^2 = 0. \tag{28}$$

Sie ist identisch mit (12 a) und zeigt, daß μ von γ unabhängig ist. Selbstverständlich genügt ihr die triviale Lösung[2] $\mu = 0$. Im übrigen gehört (28) zum Typus $\frac{dy}{dx} + \frac{2}{x}y + ay^2 = 0$, wo a eine Konstante ist. Nach bekannten Methoden findet sich das Integral

$$y = -\frac{\beta}{x^2 + a\beta x}, \tag{29}$$

worin β die willkürliche Integrationskonstante ist, die keineswegs $= 0$ und ebensowenig von der Größenordnung k^2/c^2 zu sein braucht. Dies gibt für (28) wegen $a = \frac{1}{2}$

$$\mu' = -\frac{\beta}{r^2 + \frac{1}{2}\beta r} = -\frac{\beta}{r^2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\beta}{r} + \frac{1}{4}\frac{\beta^2}{r^2} - \cdots\right). \tag{30}$$

Da nun jedenfalls γ außerordentlich klein ist, darf auf der rechten Seite von (26) für ν zunächst unbedenklich die (die Konstante γ nicht enthaltende) Näherung[3] gesetzt werden, die aus $\nu'' + \nu'^2 + \frac{2}{r}\nu' = 0$ folgt. Diese Näherung ergibt sich sofort aus (29), wenn an die Stelle von β eine andere willkürliche Konstante, z. B. $-\alpha$ gesetzt wird, zu:

$$\nu' = \frac{\alpha}{r^2 - \alpha r} = \frac{\alpha}{r^2}\left(1 + \frac{\alpha}{r} + \frac{\alpha^2}{r^2} + \frac{\alpha^3}{r^3} + \cdots\right).$$

Integriert gibt dies

$$\nu = -\frac{\alpha}{r}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{r} + \frac{1}{3}\frac{\alpha^2}{r^2} + \frac{1}{4}\frac{\alpha^3}{r^3} + \cdots\right) = \ln\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right);$$

---

[1] Sie hat [siehe oben Bemerkung zu Formel (12 a)] keineswegs zur Folge, daß auch $\mu = 0$ gewählt werden müßte.

[2] $\mu = \text{const} \gtrless 0$ nur dann, wenn $\lim e^{\mu} = 1$ $(r \to \infty)$ aufgegeben würde.

[3] Dieses Näherungsverfahren läßt sich natürlich fortsetzen.

daraus folgt die Näherung

$$e^{\nu} = 1 - \frac{\alpha}{r} \quad \text{und} \quad e^{-\nu} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}},$$

wobei man weiß, daß wegen der erzwungenen Übereinstimmung mit dem Newtonschen Gesetz α nicht mehr willkürlich angesetzt werden darf, sondern $= 2\frac{k^2}{c^2}$ gesetzt werden muß, während β beliebig groß gewählt werden darf. Damit wird (26) zu

$$\nu'' + \nu'^2 + \nu'\left(\frac{2}{r} - \frac{\beta}{r^2} + \frac{1}{2}\frac{\beta^2}{r^3} - \cdots\right) = -2\gamma\left(1 + \frac{\alpha}{r} + \frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots\right).$$

Man sieht sofort, daß die Lösung ν dieser Gleichung (und damit auch e^{ν}) im Gegensatz zu (25) auch die Konstante β enthalten müßte, die an keine Grenze gebunden ist. Das — übrigens den Grenzbedingungen der A. R. Th. widersprechende — Verschwinden von e^{ν} liefert in Wahrheit somit keinen bestimmten Wert für den Horizont der Welt, vielmehr ist seine Entfernung eine Funktion der willkürlichen Integrationskonstante β der Differentialgleichung (28). Der Nichtrelativist wird folgern, daß es entweder einen solchen Horizont gar nicht gibt oder, wenn es einen gäbe, daß die A. R. Th. seine Lage nicht bestimmen kann.

Da überdies die Einsteinsche Gravitationstheorie und damit die Welthorizontformel (25) nur für ein einzeln betrachtetes Gravitationsfeld, nicht etwa für das aus zahlreichen solchen Feldern bestehende Fixsternsystem in seiner Gesamtheit gilt, enthält die Theorie vom Welthorizont einen unerlaubten Gedankensprung. Die Einsteinsche Theorie samt der Welthorizontformel müßte für jeden einzelnen Fixstern gelten und daher würden die Relativisten eines jeden Fixsterns die Entfernung des Welthorizonts r_0 natürlich von ihrem eigenen Fixstern aus messen. Indem man der Reihe nach immer solche Fixsterne in Betracht zieht, die jeweils an der Grenze des Welthorizonts des vorangegangenen stehen, kann an der Hand der Welthorizontformel selbst die angebliche Schranke beliebig erweitert werden.

Ludwigsburg, 29. Mai 1927.

Über Quarz-Doppel-Monochromatoren und einen neuen vereinfachten Fluorit-Vakuum-Spektrographen für das Schumann-Gebiet.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Es werden zunächst kurz die Vor- und Nachteile der zurzeit existierenden Quarz-Doppel-Monochromatoren besprochen, und dann wird ein Vakuumspektrograph beschrieben, der ganz wesentliche Vereinfachungen gegenüber dem ursprünglichen, technisch recht schwierig herstellbaren Schumannschen Instrument besitzt.

1. Quarz-Doppel-Monochromatoren. Früher[1] habe ich zwei Quarz-Doppel-Monochromatoren beschrieben, die in ihrem konstruktiven Aufbau merklich voneinander abwichen. Beim ersteren kamen drehbare Prismen mit konstanter Ablenkung zur Anwendung, und die Fokussierung der vier Objektive erfolgte automatisch bei der Einstellung der Wellenlängentrommel; die Spalte standen fest. Beim zweiten Apparat wurden feststehende Cornuprismen benutzt; alle vier Objektive waren gemeinsam fokussierbar, und durch Verschieben des Zwischenspaltes 2/3 senkrecht zur optischen Achse wurde diejenige Spektralzone „herausgegriffen", die jeweils zur Untersuchung dienen sollte.

Im Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vom Jahre 1925[2] ist ein von Herrn Dr. C. Müller vorgeschlagener Quarz-Doppel-Monochromator kurz besprochen, der insofern sich charakteristisch von den beiden vorgenannten unterscheidet, als die ebenfalls einfachen Quarzobjektive nicht verstellt werden. Wir können uns diesen Doppelmonochromator am besten als zwei spiegelbildlich aufgestellte Quarzspektrographen vorstellen, deren Spalte auf einer „Front" liegen und beide Spektrographen eine gemeinsame Bildebene haben. Diese Bildebene liegt bekanntlich wegen der nichtachromatischen Objektive stark geneigt (etwa 27°) zur Linsenachse. Auf dieser Bildebene — dem Spektrum — kann nun durch einen Schlitten mit Teilung ein kleiner verspiegelter Streifen verschoben werden, der einen beliebigen eng begrenzten Teil des von dem einen Spektrographen entworfenen Spektrums in den anderen Spektrographen lenkt.

Der Vorteil der ersteren Monochromatoren dürfte nun darin bestehen, daß ein Spiegelreflektor wie bei dem zuletzt genannten Monochromator

---

[1] C. Leiss, ZS. f. Phys. **34**, 106, 1925; **39**, 470, 1926.

[2] ZS. f. Instrkde. **46**, 175, 1926.

nicht erforderlich ist, sondern daß nur „durchfallendes Licht“ in Frage kommt. Als Nachteil oder als eine gewisse technische Umständlichkeit könnte man bei den erstgenannten Instrumenten die erforderliche Fokussierung der Linsen betrachten. Der Vorteil des letztgenannten Monochromators dürfte also in der Hauptsache darin bestehen, daß die Linsen feststehen, aber als einen Nachteil wird man die Anwendung des spiegelnden Streifens betrachten können.

Nach meinen Überlegungen wird man aber auch bei dem letztgenannten Monochromator auf den Spiegel mit Rückflächenbelag verzichten und damit den dem Instrument anhaftenden Nachteil beseitigen können, wenn man, wie ich das in Fig. 1 dargestellt habe, den als Zwischenspalt 2/3

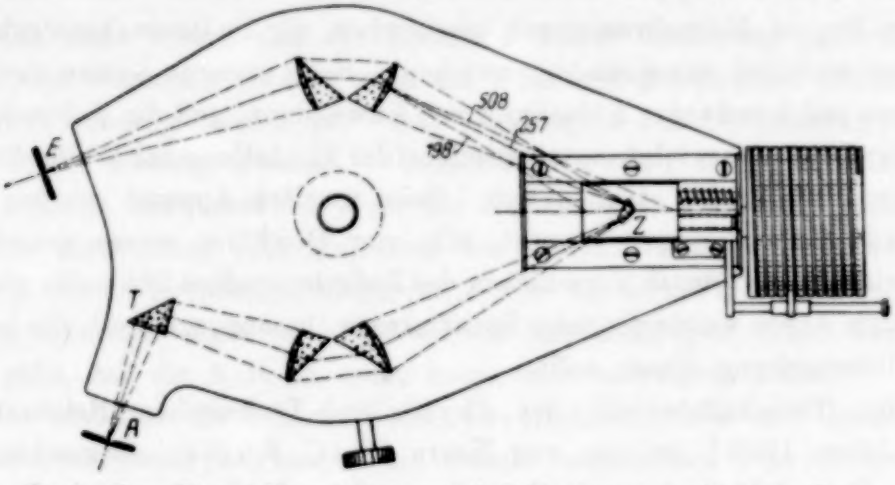


Fig. 1. Quarz-Doppel-Monochromator nach C. Müller, in modifizierter Form.

dienenden spiegelnden Streifen durch ein kleines Prisma aus Quarz mit doppelter Totalreflexion ersetzt. Dann haben wir den durch den Spiegel entstehenden Lichtverlust und die sonstigen Nachteile eines Spiegels nicht mehr. Damit nun in allen Stellungen des durch einen Schlitten verschiebbaren Prismas $Sp_{2/3}$ die aus ihm austretenden Strahlen den richtigen Verlauf nehmen, stellt sich das Prisma beim Verschieben automatisch auf die richtige Reflexion in seinen verschiedenen Stellungen ein. Das Prisma ist zu diesem Zweck drehbar gelagert, ein mit ihm verbundener federnder Stift gleitet auf einer schwach zur Schlittenrichtung geneigten Ebene und gibt so dem Prisma für alle seine Stellungen die richtige Lage.

Für die Ablesung der Stellung des „Zwischenspaltes“ $Sp_{2/3}$ empfiehlt sich eine Teilung, die auf eine genügend lange, mit der Bewegungs- oder Meßschraube verbundene Spiralnuttrommel aufgetragen ist. Dann hat man nur an einer Stelle abzulesen und nicht an zwei Stellen — einer Längsteilung und an einer Trommel —, wie sonst meist üblich.

Zur weiteren Vereinfachung des Apparates scheint es mir zweckmäßig, die Anordnung der Dispersionsprismen so zu wählen, wie es die Fig. 1 zeigt. Beide Cornu-Prismen sind durch zwei Prismenpaare ersetzt, und die den Spalten zugekehrten Prismenflächen, in welche also die Strahlen senkrecht ein- und aus denen sie auch senkrecht austreten, sind gleich als Linsenflächen ausgebildet. Dadurch wird die Zahl der optischen Flächen um genau 50 % vermindert, denn wir haben dann auf jeder Seite nur noch vier statt acht optische Flächen, also eine wesentliche Verminderung des Lichtverlustes durch Reflexion an den Flächen.

Schließlich schien es mir zweckdienlich, das total reflektierende Prisma *T* vor dem Austrittsspalt *A* einzuschalten, denn sonst kommen Eintrittsspalt *E* und Austrittsspalt *A* so nahe zusammen, daß es in den meisten Fällen schwierig sein wird, die erforderlichen Apparaturen vor und hinter den beiden Spalten *E* und *A* aufzustellen, oder an den Spalten selbst total reflektierende Prismen anzubringen, was aber für das Justieren oder Ausrichten der vor oder hinter den Spalten *E* und *A* aufgestellten Apparate meist nicht angenehm ist.

Ohne Spiegel, ohne total reflektierende Prismen und ohne Verschiebung der Objektive kommt man aus, wenn man statt der einfachen Quarzlinsen achromatische Objektive anwendet. Zweiteilige Flußspat-Quarz-Objektive kommen aber zurzeit dafür nicht in Frage wegen Mangel an optisch reinem Fluorit. Aber Quarz-Steinsalz-Quarz-Objektive würden ohne Schwierigkeiten herzustellen sein und auch so, daß die zwischen den Quarzlinsen liegende Steinsalzlinse vor Feuchtigkeit vollkommen geschützt wäre. Einen Nachteil haben indes insofern auch wieder diese Objektive durch die große Zahl ihrer Flächen, denn jedes Objektiv besäße sechs Flächen, das wären beim Doppelapparat allein an Linsenflächen 24.

2. Über einen vereinfachten Fluorit-Vakuum-Spektrographen für das Schumann-Gebiet (100 bis 185 mμ). Der nachstehend beschriebene neue Fluorit-Vakuum-Spektrograph weicht wesentlich in seinem konstruktiven Aufbau von dem seinerzeit von V. Schumann konstruierten[1] ab und ist ganz wesentlich einfacher gestaltet.

Die photographische Aufnahme des U.-V.-Spektrums läßt sich, wenn der Luftwiderstand durch wesentliche Verkürzung der Brennweiten der Objektive auf ein geringes Maß abgeschwächt ist, mit Quarzoptik bis zur Wellenlänge 185 mμ ausdehnen.

Die meisten gewöhnlichen Platten haben eine spektrale Empfindlichkeit bis etwa 215 mμ. Eine Steigerung der Sensibilisierung nach dem

[1] V. Schumann, Wien. Ber. **102** [1], 59; **102** [2], 625, 1893.

weiter abgelenkten oder kurzwelligeren Teil bis etwa 185 mμ kann dadurch erreicht werden, daß man die Schicht der Platte vor dem Belichten mit einer 10%igen Paraffinöl-Lösung (in Benzol gelöst) überzieht. Es empfiehlt sich, vor dem Entwickeln die Platten in Benzol oder Aceton zu baden, um den Überzug wieder herunterzuwaschen.

Ein Ersatz der Quarzoptik durch Optik aus dem weit durchlässigeren Flußspat würde die Beobachtungsgrenze gar nicht oder in kaum nennenswertem Maße erweitern. Der einzige Weg, das Studium des Ultravioletts noch über 185 mμ auszudehnen, ist zunächst die völlige Beseitigung der Luft innerhalb des Strahlenganges. Weiterhin bedingt bekanntlich die Untersuchung der brechbarsten U.-V.-Strahlen die Anwendung besonderer mit Bromsilber oder einem Bromsilberüberzug versehener Platten[1].

Unter Beibehaltung eines Quarzprismas und der Beibehaltung der die brechbarsten Strahlen energisch absorbierenden Gelatine der gewöhnlichen Platten führen diese Aufnahmen mit einem evakuierten Apparat bis zur Wellenlänge 182 mμ. Benutzt man hingegen die Schumannsche Bromsilberplatte, dann geht das Spektrum ganz wesentlich über diese Wellenlänge hinaus. Mit Quarzoptik, evakuiertem Apparat und gelatinefreien Platten kann man also wesentlich über 182 mμ (auch ohne Fluoritoptik) hinauskommen.

Mit dem hier beschriebenen Apparat, dessen optische Teile aus weißem, nicht fluoreszierendem Fluorit bestehen, läßt sich das Spektrum bis zur Wellenlänge etwa 100 mμ photographisch verfolgen.

Die Linsen haben eine Brennweite von 12 cm für 136,3 mμ, und das Prisma hat einen brechenden Winkel von 60°.

Beschreibung. Die gesamte Apparatur ist an der Unterseite eines eisernen Deckels *D* angebracht, welcher sich auf ein eisernes Gefäß *G* auflegt und durch einen zwischen dem Gefäß *G* und dem Deckel *D* eingelegten Gummiring derart gedichtet wird, daß sich am Gefäß *G* eine Anzahl wegklappbarer Klemmstücke befindet, mit deren Schrauben der Deckel *D* fest auf den Gummiring bzw. das Gefäß *G* gedrückt werden kann. Der Deckel hat an der Unterseite drei Füße, so daß der Deckel *D* samt seiner Apparatur auch ohne das Gefäß *G* auf den Tisch gestellt werden kann.

In oder an dem Gefäß *G* befindet sich weiter nichts als zwei Schlauchspitzen *a* und *b*, die eine für die Luftpumpe, die andere für eventuelle Zuführung von Gasen, z. B. Wasserstoff oder Helium. Ferner sind in dem Gefäß zwei Öffnungen *c* und *d* für den Eintritt des Lichtes in den

[1] V. Schumann, Über ein neues Verfahren zur Herstellung ultravioletter empfindlicher Platten, Wien. Ber. **102** [2], 994, 1893.

Spalt *Sp* angebracht. Die eine Öffnung (*c*) dient für die direkte Beleuchtung, die zweite (*d*) für das Licht einer Vergleichslichtquelle in Verbindung mit dem Vergleichsprisma *v* aus Fluorit. Vor den Fenstern *c* und *d* befinden sich zwei angeschraubte konische Messingrohransätze, passend für den

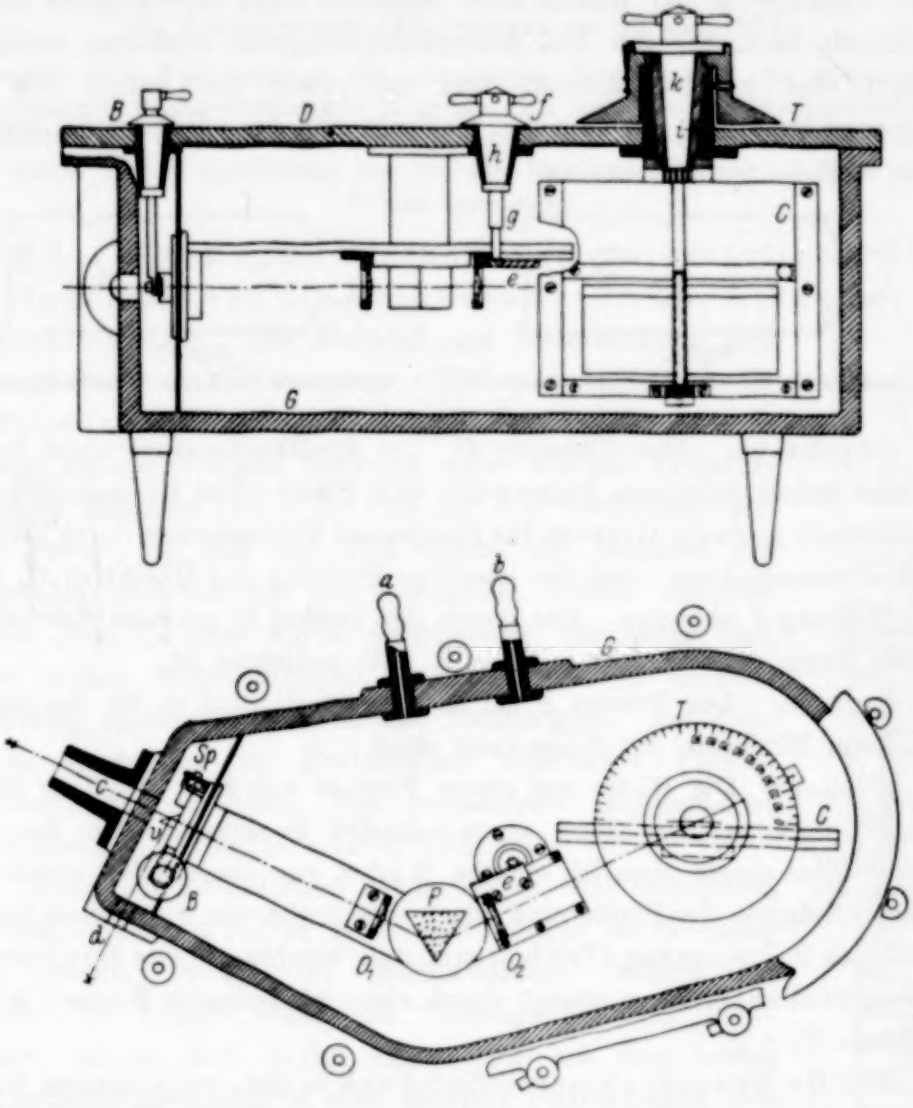


Fig. 2. Fluorit-Vakuum-Spektograph für das Schumann-Gebiet von 100 bis 185 mμ und mehr.

Normalkonus, auf den die Entladungsröhren, mit Fett oder Picein gedichtet, aufgesteckt werden können. Auf Wunsch können auch die Entladungsröhren direkt gegen die ebenen Flächen gekittet werden, wie das auch Schumann bei seinen Arbeiten getan hat.

Spalt *Sp*. Dieser ist mikrometrisch verstellbar; die kleine Schraubentrommel gibt direkt 0,01 mm an. — Für Koinzidenzaufnahmen befindet sich vor dem Spalt das Vergleichsprisma *v* mit der Lichteintritts-

öffnung *d*. — Aber Vergleichs- oder Koinzidenzaufnahmen lassen sich auch ohne das Vergleichsprisma ausführen, wenn man vor dem Spalt eine von außen durch die Dreheinrichtung *B* verschiebbare Blende nach Fig. 3 a oder 3 b anbringt. Mit der Blende nach Fig. 3 a erhalten wir durch Verschieben der Blende zwei Spektren dicht übereinander und mit der Blende nach Fig. 3 b drei übereinanderliegende Spektren, wobei das mittlere das zu bestimmende und das obere und untere das Vergleichsspektrum ist, von dem die Wellenlängen der wichtigsten Linien bekannt sind.

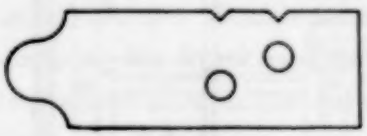


Fig 3 a.
Spaltblende für Koinzidenzaufnahmen.

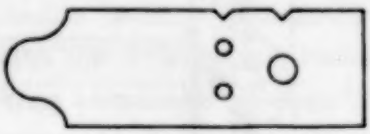


Fig. 3 b.
Spaltblende für Koinzidenzaufnahmen.

Objektive. Das Objektiv O_1 des Spaltkollimators steht fest im Abstand seiner mittleren Brennweite vom Spalt. Das Kameraobjektiv O_2 ist innerhalb geringer Grenzen für die genaue Fokussierung durch Zahn und Trieb *e* verschiebbar, und die jeweilige Stellung des Objektivs O_2 ist an einer Teilung *f* ablesbar. Die durch den Deckel *D* gehende Triebachse *g* hat die Form eines Konus *h*, der mit Fett gedichtet ist.

Prisma. Das Prisma *P* ist so eingestellt, daß es für das mittlere Gebiet im Minimum der Ablenkung steht.

Kamera. Die Platte mit einem Format von 10,7 × 4,5 cm (Stereonegativ) muß zur Erzielung eines scharfen Spektrums über das ganze Gebiet unter einem ziemlich spitzen Winkel zur Linsenachse stehen. Die richtige Neigung der Platte muß durch eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedener Fokussierung (Trieb *e*) ermittelt werden. — Die Drehung der Kassettenlaufbahn *c* erfolgt durch einen klemmbaren Konus *i* mit dem Teilkreis *T*.

Für Reihenaufnahmen befindet sich in dem vorgenannten Konus *i* für die Drehung der Kassettenlaufbahn *c* noch ein zweiter Konus *k*, der an seinem unteren Ende eine Schraube trägt. Dreht man den Konus *k*, dann bewegt sich der Kassettenrahmen mit der Kassette in der Vertikalen, und es lassen sich durch Verschieben der Kassette 10 Aufnahmen auf einer Platte machen. Bei jeder halben Umdrehung des Konus *k* bzw. seiner Schraube fällt ein federnder Zahn in eine Kerbe ein und markiert so die jeweilige Stellung der Platte für eine Aufnahme.

Entmagnetisierung von Eisenverbindungen durch elektrische Schwingungen[1].

Von **M. Tschetverikova** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Es wurde eine Verminderung des remanenten Magnetismus von nichtleitenden pulverförmigen Eisenverbindungen in gedämpften magnetischen Wechselfeldern mit der Periode von 0,02 bis 9,3 . 10^{-10} sec untersucht. Bei Steigerung der Periodenzahl wurde eine Vergrößerung des für die Entmagnetisierung nötigen initialen Feldes beobachtet.

§ 1. Die Magnetisierung von pulverartigen Eisenverbindungen und die Methoden der Beobachtung der Entmagnetisierung. Als Material zur Untersuchung der Entmagnetisierung dienten eiserne Glühspäne und Magnetit in Pulverform. Die Magnetisierung des Pulvers wurde erzeugt entweder durch Senkung eines kleinen zylinderförmigen Magnets ($10 \times 0{,}7$ cm) bis zur Berührung mit dem Pulver, so daß auf dem Ende des Magnets ein hängendes Bärtchen aus magnetisiertem Pulver erhalten wurde (Fig. 1), oder durch Annäherung, für kurze Zeit, eines großen hufeisenartigen Magnets, welcher nachher vorsichtig entfernt wurde, an das Probierglas. Auf diese Weise entstanden im Probierglas senkrechte Pulverstäbchen, welche durch den remanenten Magnetismus aufrechtstehend erhalten wurden (Fig. 2).

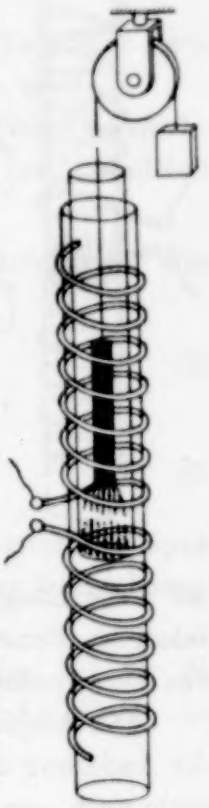


Fig. 1.

Wenn die beschriebenen hängenden oder stehenden, aus magnetisiertem Pulver gebildeten Formen der Wirkung von schnell wechselnden Magnetfeldern unterworfen wurden, so konnte man eine Entmagnetisierung beobachten, welche sich darin zeigte, daß bei dem ersten Magnetisierungsverfahren eine gewisse Pulvermenge von Magnetbürstchen abfiel; bei dem zweiten Magnetisierungsverfahren wurden die vertikalen magnetisierten Pulverstäbchen zerstört und fielen zusammen.

Der Grad der Entmagnetisierung kann statistisch charakterisiert werden durch das Verhältnis der Zahl der gelungenen Versuche (bei denen

[1] Berichtet in den Sitzungen des „magnetischen Kolloquiums" von Prof. Arkadiew und auf dem fünften Kongreß der russischen physikalischen Assoziation in Moskau am 19. Dezember 1926.

die Entmagnetisierung bei der Erzeugung der Schwingungen beobachtet wird) zur Gesamtzahl der Versuche. Die Ungenauigkeit dieser Methode besteht darin, daß einfache Zählung der gelungenen Versuche die Menge des fallenden Pulvers bei der Entmagnetisierung nicht in Rechnung zieht, was mit größerem Recht als Maß der Entmagnetisierung betrachtet werden könnte.

§ 2. Entmagnetisierung in kurzen Hertzschen Wellen. Der Grenzwert von H. Die gedämpften elektrischen Schwingungen wurden mittels eines Induktoriums in einlagigen Spulen erzeugt; in der Mitte der Spule befand sich eine in Petroleum eintauchende Funkenstrecke (Fig. 1 und 2). Das Prüfungsmaterial wurde der entmagnetisierenden Wirkung des schnell wechselnden Magnetfeldes in der Mitte der Spule unterworfen. Die Schwingungsperiode war durch die Dimensionen der Spule bedingt, so daß man auf diese Weise Schwingungen in weiten Grenzen von $T = 5{,}56 \cdot 10^{-8}$ sec bis $T = 9{,}3 \cdot 10^{-10}$ sec oder von $\lambda = 17$ m bis $\lambda = 28$ cm erhalten konnte. Die Wellenlänge λ wurde nach der Formel berechnet

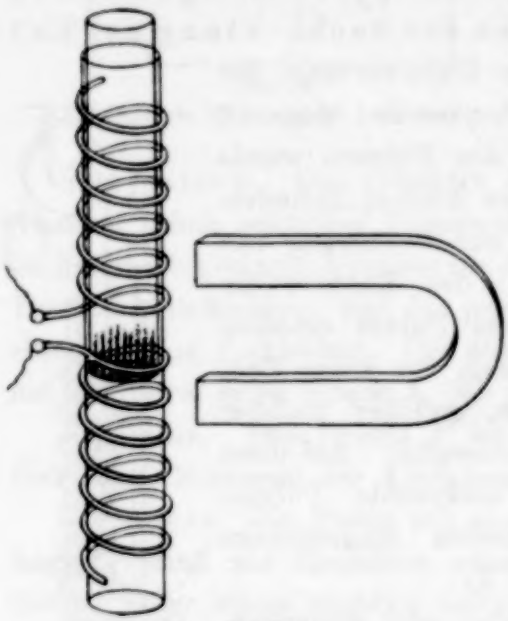


Fig. 2.

$$\frac{\lambda}{2} = f \cdot l, \qquad (1)$$

wo l die Länge des Spulendrahtes bedeutet; der Faktor f, der von den relativen Dimensionen der Spirale abhängt und nahzu 1 ist, wurde aus den Drudeschen Tabellen entnommen[1].

Die Amplitude und die Dämpfung der Schwingungen konnten durch die Änderung der Funkenstrecke geändert werden, was, wie es die Untersuchungen gezeigt hatten, einen großen Einfluß auf den Grad der Entmagnetisierung ausübte. Die Vergrößerung der Anfangsamplitude der Schwingungen und die Verminderung der Dämpfung bewirkte eine Vergrößerung der Entmagnetisierung. Auf diese Weise entsprach die stärkste Entmagnetisierung einer bestimmten Länge der Funkenstrecke: z. B. betrug bei $\lambda = 56$ cm die optimale Funkenstrecke 0,1 bis 0,3 mm.

[1] P. Drude, Ann. d. Phys. **9**, 293, 1902.

Die erste Amplitude des magnetischen Feldes in der Mitte der Spule wurde aus dem Maximalwert der Stromstärke in der Mitte des Vibrators berechnet

$$J_0 = \frac{2\pi C V}{T}; \tag{2}$$

die Kapazität wurde nach der Drudeschen Formel[1] bestimmt

$$C = 2\alpha r \frac{2 + \frac{h^2}{r^2} + \frac{r^2}{h^2}}{10 + 4\frac{h^2}{r^2} + 3\frac{r^2}{h^2}}. \tag{3}$$

Hier bedeuten:

h die Höhe der Spule,

r den Radius der Spule,

α den Zahlenfaktor, welcher aus den Drudesche Tabellen[1] nach den relativen Dimensionen der Spule bestimmt wird;

V das Entladungspotential, das nach der Funkenlänge, beispielsweise nach den Tabellen von Heydweiller[2], ermittelt werden konnte.

Die Stromverteilung J längst der Spulenlänge wird durch eine Sinuslinie

$$J = J_0 \cos \pi \frac{x}{h} \tag{4}$$

oder annähernd durch eine Parabel

$$J = J_0\left(1 - \frac{4}{h^2} x^2\right) \tag{5}$$

bestimmt. Hier ist x die Entfernung zwischen dem Zentrum der Spule und der Ebene, die senkrecht zur Spulenachse steht und das Drahtelement mit der Stromstärke J schneidet.

In der Mitte der Spule mit regelmäßiger Wicklung, bei der die Windungszahl pro Zentimeter gleich n_1 ist, ist die erste Amplitude des Magnetfeldes

$$H = 4\pi r^2 n_1 J_0 \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{\left(1 - \frac{4}{h^2} x^2\right) dx}{(r^2 + x^2)^{3/2}}; \tag{6}$$

[1] P. Drude, Ann. d. Phys. **9**, 293, 1902.

[2] A. Heydweiller, Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 1059, 1912.

das führt zur folgenden Formel

$$H = \frac{2\pi J}{r}\psi, \tag{7}$$

wo $J = nJ_0$ und n die Zahl der Windungen der Spule bedeutet. Aus (6) folgt

$$\psi = \frac{1}{\Lambda^2}\left\{\Lambda\sqrt{1+\Lambda^2} + \frac{1}{2}\ln\frac{\sqrt{1+\Lambda^2}-\Lambda}{\sqrt{1+\Lambda^2}+\Lambda}\right\}, \tag{8}$$

wo $\Lambda = \frac{h}{2r}$ ist. Die Funktion ψ für den beliebigen Wert von Λ kann man aus der Beziehung (8) berechnen oder aus der Fig. 3 ermitteln.

Bei gleichmäßiger Stromverteilung längs des Drahtes wird in der Formel (7) der Faktor ψ gleich:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{1+\Lambda^2}}. \tag{9}$$

Aus den Kurven der Fig. 3 ist zu ersehen, daß für alle Werte von Λ die Funktion ψ_0 größer als ψ ist. Bei $\Lambda = 0$ ist ψ_0/ψ im Falle der

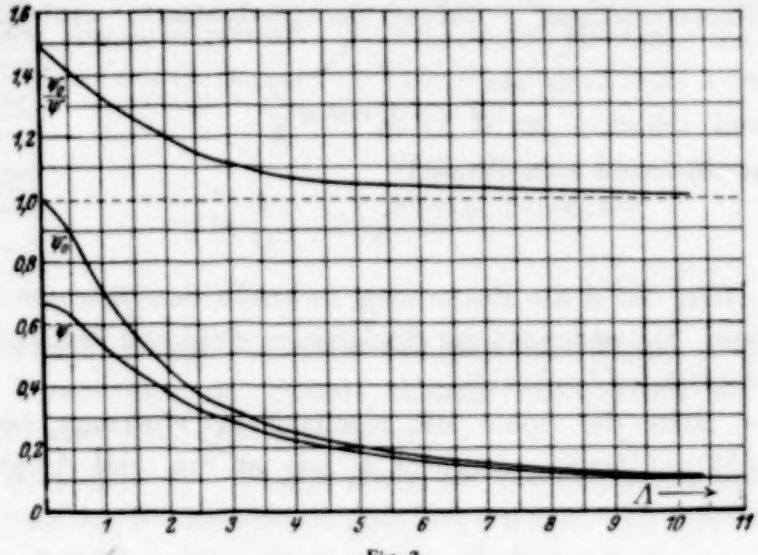


Fig. 3.

sinusoidalen Stromverteilung gleich $\pi/2$ und im Falle der parabolischen Verteilung $3/2$; die Beziehung ψ_0/ψ verkleinert sich bis zu 1 bei $\Lambda \to \infty$.

In der vorliegenden Untersuchung mußte man sich doppelter Spulen bedienen, zwischen deren Hälften sich ein kleiner Zwischenraum h_0 befand. Die Intensität des Magnetfeldes der doppelten Spule wird in der Mitte

derselben bei elektrischen Schwingungen statt ψ mittels einer anderen Funktion φ berechnet,

$$\varphi = \frac{1}{(A - A_0)^3}\left\{(A - 2A_0)\sqrt{1 + A^2} - \frac{A_0[A(A - 2A_0) - 1]}{\sqrt{1 + A_0^2}} + \frac{1}{2} ln \frac{(\sqrt{1 + A^2} - A)(\sqrt{1 + A_0^2} + A_0)}{(\sqrt{1 + A^2} + A)(\sqrt{1 + A_0^2} - A_0)}\right\}, \quad (10)$$

wo

$$A_0 = \frac{h_0}{2r} \quad (11)$$

bedeutet. Das Magnetfeld einer langen und schmalen Spule kann man nach der Formel

$$H = f \cdot \frac{V \text{ Volt}}{300\, r \text{ cm}} \text{ Gauß} \quad (12)$$

bestimmen, welche von W. Arkadiew angegeben ist.

Diese Formel bildet das Resultat einer mathematischen Transformation der gewöhnlichen Formel der Intensität des Magnetfelds in einer schmalen und langen Spirale

$$H = 4\pi n_1 J. \quad (13)$$

dabei berücksichtigt man die Formel (1) und (2) und die Thomsonsche Formel

$$\lambda = 2\pi\sqrt{CL}. \quad (14)$$

Die Formel (12) ermöglicht durch entsprechende Auswahl der Werte von v und r in der Spule ein Magnetfeld von gegebener Stärke herzustellen.

Bei der Entmagnetisierung für alle 40 Wellenlängen wurde H gleich 15 Gauß gewählt.

Für einige Wellen wurde die niedere Grenze des entmagnetisierten Feldes H_n ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

λ cm	28	56	139	162	∞
H_n	4,93	4,35	2,81	2,88	2,3

Zur Erzeugung der Wellen von einigen Metern wurde ein gewöhnlicher Schwingungskreis benutzt, welcher aus einer Leidener Flasche, einer Induktionsspule, und einer durch ein Induktorium gespeisten Funkenstrecke bestand. Die Entmagnetisierung wurde nach der oben beschriebenen Methode in der Mitte der Selbstinduktionsspule beobachtet.

Um die elektrischen Schwingungen von 70 cm bis 5 m zu erhalten, wurde außer den Spulen ein Vibrator von Blondlot angewendet. Der Vibrator erregte Schwingungen in zwei parallelen Kupferdrähten von 1 mm Durchmesser, welche in einer Entfernung von 2,5 cm voneinander gespannt und mit einem Drahtring verbunden waren, der zur induktiven Kopplung mit dem Vibrator diente. Die Entmagnetisierung wurde beobachtet, wenn das Untersuchungsmaterial zwischen die parallelen Drähte eingebracht wurde. Die Wellenlänge λ wurde nach Lecher durch eine verschiebbare Brücke gemessen. Die Intensität des Magnetfeldes zwischen den parallelen Drähten war von derselben Ordnung, wie bei der Entmagnetisierung in der Mitte der Spule.

Die Beobachtungen mit 40 verschiedenen λ haben bei einer bestimmten maximalen Stärke des entmagnetisierten Feldes von 15 Gauß keine scharf ausgedrückte Abhängigkeit der Entmagnetisierung von der Wellenlänge gezeigt.

§ 3. Entmagnetisierung in langsam wechselnden Feldern. Der Grenzwert von H. Die Entmagnetisierung wurde auch unter der Wirkung des wechselnden Magnetfeldes des Stadtstromes in einer Spule untersucht ($T = 0{,}02$ sec). Die Entmagnetisierung war nur in dem Falle vorhanden, wenn die Feldstärke nicht unter 2,3 Gauß blieb.

§ 4. Versuche mit ungedämpften Wellen. Dieselben Versuche wurden mit ungedämpften Schwingungen wiederholt; die Wellen von 2,5 bis 5 m wurden nach dem Schema von Holborn erhalten.

Unter der Wirkung der ungedämpften Wellen war keine Entmagnetisierung beobachtet, während die gedämpften Wellen derselben Länge eine Entmagnetisierung hervorrufen. Das läßt sich dadurch erklären, daß die Feldstärke der ungedämpften Wellen 0,04 Gauß betrug und kleiner war, als der Gegenwert, bei welchem die Entmagnetisierung nach der oben beschriebenen Methode beobachtet werden kann.

§ 5. Kontrollversuche. Da stets der Verdacht auftreten kann, daß das Abfallen des Pulvers infolge von elektrostatischen ponderomotorischen Kräften geschehen sei, so wurden die Probiergläser mit dem zu untersuchenden Pulver zum Schutz von elektrostatischen Einflüssen mit Stanniol beklebt; der Stanniolbelag hatte (zur Vermeidung der Wirbelströme) eine Reihe von longitudinalen schmalen Spalten und ein kleines Fensterchen zur Beobachtung. Im Falle der Magnetisierung des Pulvers mit Hilfe zylinderförmigen Magnete wurde der letztere mit dem Stanniol und mit der Erde verbunden.

Eine Reihe von Kontrollversuchen überzeugte uns, daß die beobachtete Erscheinung in Wirklichkeit das Resultat der Entmagnetisierung durch das Magnetfeld von gedämpften elektromagnetischen Wellen mit der Periode von 0,02 sec bis $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ sec darstellt.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. Arkadiew für die Leitung bei der Ausführung dieser Arbeit und für die zur Verfügung gestellten Mittel meinen besten Dank aus.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Staatsuniversität auf Kosten des Moskauer Magnetischen Laboratoriums und des magnetometrischen Laboratoriums des elektrotechnischen Prüfungsinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt.

Moskau, Dezember 1926.

Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten.

Von **M. Broszko** in Warschau.

(Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Unter Zugrundelegung der Erkenntnis, daß sowohl die Zähigkeit, wie auch die Turbulenz den durch molekulare Pulsationen bedingten Impulstransport zur Ursache hat, werden Differentialgleichungen aufgestellt, die zur exakten Beschreibung sowohl der laminaren, wie auch der turbulenten Strömung einer wirklichen Flüssigkeit dienen können.

Man fasse ein feststehendes, physikalisch unendlich kleines, von einer wirklichen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht γ durchströmtes Volumenelement ins Auge. Der Schwerpunkt des im betrachteten Volumenelement zur Zeit t enthaltenen Molekülhaufens möge in der Höhe h vertikal über einem festen Niveau liegen, und mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ sich fortbewegen. Bezeichnet man dann mit g die Schwerebeschleunigung, mit p den Druck, und mit v_x, v_y, v_z die Komponenten der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, so können die (in Reynoldsscher Form angeschriebenen) Bewegungsgleichungen der idealen inkompressiblen Flüssigkeit:

$$\left.\begin{aligned} -g\frac{\partial}{\partial x}\left(h+\frac{p}{\gamma}\right) &= \frac{\partial v_x}{\partial t}+\frac{\partial (v_x^2)}{\partial x}+\frac{\partial (v_x v_y)}{\partial y}+\frac{\partial (v_x v_z)}{\partial z}\\ -g\frac{\partial}{\partial y}\left(h+\frac{p}{\gamma}\right) &= \frac{\partial v_y}{\partial t}+\frac{\partial (v_x v_y)}{\partial x}+\frac{\partial (v_y^2)}{\partial y}+\frac{\partial (v_y v_z)}{\partial z}\\ -g\frac{\partial}{\partial z}\left(h+\frac{p}{\gamma}\right) &= \frac{\partial v_z}{\partial t}+\frac{\partial (v_x v_z)}{\partial x}+\frac{\partial (v_y v_z)}{\partial y}+\frac{\partial (v_z^2)}{\partial z}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0 \quad (2)$$

auch zur Beschreibung einer, als inkompressibel aufgefaßten, wirklichen Flüssigkeit dienen, sofern man nur, das Vorhandensein der aus thermischen Agitationen und turbulenten Pulsationen bestehenden Nebenbewegung berücksichtigend, die Geschwindigkeitskomponenten v_x, v_y, v_z, den Druck p, und die Höhe h als beschränkt fluktuierende Größen[1] auffaßt. Denn führt man in diesen Gleichungen für die letzterwähnten Größen die Werte

$$v_x=\bar{v}_x+v_x',\quad v_y=\bar{v}_y+v_y',\quad v_z=\bar{v}_z+v_z',\quad p=\bar{p}+p',\quad h=\bar{h}+h' \quad (3)$$

ein, wobei sich $\bar{v}_x$, $\bar{v}_y$, $\bar{v}_z$, $\bar{p}$, $\bar{h}$ auf die an den Verschiebungen einzelner Volumenelemente erkennbare Hauptbewegung, v_x', v_y', v_z', p', h' dagegen

[1] Beim Rechnen mit beschränkt fluktuierenden Größen sind nachfolgend zusammengestellte Gleichungen zu beachten, in denen φ und ψ zwei beschränkt

auf die unsichtbare[1] Nebenbewegung beziehen, und nimmt man von sämtlichen in den Gl. (1) und (2) auftretenden Gliedern die zeitlichen Mittelwerte, so gelangt man zu dem Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} -g\frac{\partial}{\partial x}\left(\bar{h}+\frac{\bar{p}}{\gamma}\right)-\left[\frac{\partial(\overline{v_x'^2})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_x'v_y'})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_x'v_z'})}{\partial z}\right] &= \frac{\partial\bar{v}_x}{\partial t}+\frac{\partial(\bar{v}_x^2)}{\partial x}+\frac{\partial(\bar{v}_x\bar{v}_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\bar{v}_x\bar{v}_z)}{\partial z}\\ -g\frac{\partial}{\partial y}\left(\bar{h}+\frac{\bar{p}}{\gamma}\right)-\left[\frac{\partial(\overline{v_x'v_y'})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_y'^2})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_y'v_z'})}{\partial z}\right] &= \frac{\partial\bar{v}_y}{\partial t}+\frac{\partial(\bar{v}_x\bar{v}_y)}{\partial x}+\frac{\partial(\bar{v}_y^2)}{\partial y}+\frac{\partial(\bar{v}_y\bar{v}_z)}{\partial z}\\ -g\frac{\partial}{\partial z}\left(\bar{h}+\frac{\bar{p}}{\gamma}\right)-\left[\frac{\partial(\overline{v_x'v_z'})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_y'v_z'})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_z'^2})}{\partial z}\right] &= \frac{\partial\bar{v}_z}{\partial t}+\frac{\partial(\bar{v}_x\bar{v}_z)}{\partial x}+\frac{\partial(\bar{v}_y\bar{v}_z)}{\partial y}+\frac{\partial(\bar{v}_z^2)}{\partial z}\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$\frac{\partial\bar{v}_x}{\partial x}+\frac{\partial\bar{v}_y}{\partial y}+\frac{\partial\bar{v}_z}{\partial z}=0, \quad (5)$$

in dem die in eckige Klammern gefaßten Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial(\overline{v_x'^2})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_x'v_y'})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_x'v_z'})}{\partial z} &= \bar{b}_x\\ \frac{\partial(\overline{v_x'v_y'})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_y'^2})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_y'v_z'})}{\partial z} &= \bar{b}_y\\ \frac{\partial(\overline{v_x'v_z'})}{\partial x}+\frac{\partial(\overline{v_y'v_z'})}{\partial y}+\frac{\partial(\overline{v_z'^2})}{\partial z} &= \bar{b}_z\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

den Komponenten $\bar{b}_x$, $\bar{b}_y$, $\bar{b}_z$ einer Verzögerung $\bar{\mathfrak{b}}$ gleichwertig sind, die den durch thermische Schwankungen und turbulente Pulsationen bedingten

---

fluktuierende Größen, s irgend eine der vier Grundvariablen x, y, z, t und τ ein Zeitintervall bezeichnet, über das die zur Bildung eines zeitlichen Mittelwertes führende Integration erstreckt wird:

$$\overline{\varphi}=\frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}}\varphi\,dt, \qquad \varphi=\overline{\varphi}+\varphi', \qquad \overline{\varphi'}=0,$$

$$\overline{\overline{\varphi}}=\overline{\varphi}, \quad \overline{\overline{\varphi}\psi}=\overline{\varphi}\,\overline{\psi}, \quad \overline{\frac{\delta\varphi}{\delta s}}=\frac{\partial\overline{\varphi}}{\delta s}, \quad \overline{\varphi^2}=(\overline{\varphi})^2+\overline{\varphi'^2}, \quad \overline{\varphi\psi}=\overline{\varphi}\,\overline{\psi}+\overline{'\psi'}.$$

[1] Die turbulenten Pulsationen werden als geordnete molekulare Bewegungen aufgefaßt, und sind dementsprechend weder mit den Wirbeln der klassischen Hydrodynamik, noch mit den Sekundärströmungen der Hydraulik zu identifizieren.

Impulstransport zur Ursache hat. Diese Verzögerung bringt aber den Einfluß der Zähigkeit und der Turbulenz auf den Verlauf der Bewegung restlos zum Ausdruck[1].

Obwohl nun die Gl. (4) und (6) die Natur der in strömender, wirklicher Flüssigkeit auftretenden Bewegungswiderstände klar zu erkennen gestatten, so haftet ihnen doch der grundsätzliche Mangel an, daß sie in der vorliegenden Form zur Lösung konkret vorliegender Aufgaben nicht anwendbar sind. Um diesen Mangel zu beheben, sollen die in ihnen auftretenden Widerstandsglieder in passender Weise umgeformt werden. Zu diesem Zwecke werden zunächst die zeitlichen Mittelwerte nachfolgend zusammengestellter Differentialquotienten berechnet:

$$\frac{d(v_x v_x')}{dt}, \quad \frac{d(v_y v_x')}{dt}, \quad \frac{d(v_z v_x')}{dt},$$
$$\frac{d(v_x v_y')}{dt}, \quad \frac{d(v_y v_y')}{dt}, \quad \frac{d(v_z v_y')}{dt},$$
$$\frac{d(v_x v_z')}{dt}, \quad \frac{d(v_y v_z')}{dt}, \quad \frac{d(v_z v_z')}{dt}.$$

Es ist dabei der Rechnungsgang zu befolgen, der am Beispiel der Umformung des ersten dieser neun Differentialquotienten erläutert werde.

Man entwickelt vorerst den totalen Differentialquotienten $\frac{d(v_x v_x')}{dt}$ nach der Eulerschen Differentiationsregel:

$$\frac{d(v_x v_x')}{dt} = \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_x v_x')}{\partial z}$$

und erhält — nachdem rechtsseitig für v_x, v_y, v_z die in den Bestimmungsgleichungen (3) angegebenen Ausdrücke $(\bar{v}_x + v_x')$, $(\bar{v}_y + v_y')$, $(\bar{v}_z + v_z')$ eingeführt wurden —

$$\left.\begin{aligned}\frac{d(v_x v_x')}{dt} = {} & \bar{v}_x\left(\bar{v}_x \frac{\partial v_x'}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial v_x'}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial v_x'}{\partial z}\right) \\ & + v_x'\left(\bar{v}_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\ & + \bar{v}_x\left(\frac{\partial v_x'}{\partial t} + v_x' \frac{\partial v_x'}{\partial x} + v_y' \frac{\partial v_x'}{\partial y} + v_z' \frac{\partial v_x'}{\partial z}\right) \\ & + v_x'\left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + v_x' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + v_y' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + v_z' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right) \\ & + \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(v_x'^2)}{\partial z}.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

[1] Die in den Gl. (6) linksseitig auftretenden Summenwerte stimmen ihrer Form nach mit denjenigen überein, die in den Hauptgleichungen der Reynolds-Lorentzschen Theorie der turbulenten Bewegung die Wirkung der Turbulenz kennzeichnen.

Beachtet man nun, daß sowohl die Kontinuitätsgleichung der resultierenden Bewegung (Gl. 2), wie auch die Kontinuitätsgleichung der Hauptbewegung (Gl. 5) von der strömenden Flüssigkeit erfüllt sein muß, und daß dementsprechend auch die durch Substraktion der linken Seite der Gl. (5) von der linken Seite der Gl. (2) gewonnene Kontinuitätsbedingung:

$$\frac{\partial v_x'}{\partial x} + \frac{\partial v_y'}{\partial y} + \frac{\partial v_z'}{\partial z} = 0 \tag{8}$$

die Bewegung der Flüssigkeitsteilchen mitbestimmt, so kann man die in der dritten Klammergröße der Gl. (7) auftretenden drei letzten Glieder

$$v_x' \frac{\partial v_x'}{\partial x} + v_y' \frac{\partial v_x'}{\partial y} + v_z' \frac{\partial v_x'}{\partial z} = \frac{\partial (v_x'^2)}{\partial x} + \frac{\partial (v_x' v_y')}{\partial y} + \frac{\partial (v_x' v_z')}{\partial z}$$

setzen. Führt man aber diesen Wert in (7) ein, und faßt die in der letzten Reihe dieser Gleichung stehende Summe zu dem totalen Differentialquotienten des Geschwindigkeitsquadrates $v_x'^2$ zusammen, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d(v_x v_x')}{dt} = {} & \bar{v}_x \left(\bar{v}_x \frac{\partial v_x'}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial v_x'}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial v_x'}{\partial z} \right) \\ & + v_x' \left(\bar{v}_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \right) \\ & + \bar{v}_x \left[\frac{\partial v_x'}{\partial t} + \frac{\partial (v_x'^2)}{\partial x} + \frac{\partial (v_x' v_y')}{\partial y} + \frac{\partial (v_x' v_z')}{\partial z} \right] \\ & + v_x' \left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + v_x' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + v_y' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + v_z' \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \right) \\ & + \frac{d(v_x'^2)}{dt}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Nach Bildung der zeitlichen Mittelwerte nimmt diese Gleichung die Gestalt an:

$$\frac{1}{\tau} \int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} \frac{d(v_x v_x')}{dt}\, dt = \frac{\partial \left(\overline{v_x'^2 \bar{v}_x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\overline{v_x' v_y' \bar{v}_x} \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left(\overline{v_x' v_z' \bar{v}_x} \right)}{\partial z} + \frac{1}{\tau} \int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} \frac{d(v_x'^2)}{dt}\, dt. \tag{10}$$

Beachtet man nun, daß wegen der Gleichungen

$$v_x = \bar{v} + v_x' \quad \text{und} \quad \overline{\bar{v}_x v_x'} = 0$$

die Identität besteht:

$$\overline{v_x'^2} = \frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} v_x'^2\,dt \equiv \overline{v_x v_x'} = \frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} v_x x_x'\,dt,$$

welche auch in der Form:

$$\frac{d(\overline{v_x'^2})}{dt} = \frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} \frac{d(v_x'^2)}{dt}\,dt \equiv \frac{d(\overline{v_x v_x'})}{dt} = \frac{1}{\tau}\int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} \frac{d(v_x v_x')}{dt}\,dt$$

angeschrieben werden kann, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Summe der auf der rechten Seite der Gl. (10) stehenden drei ersten Glieder gleich Null ist. Dies Ergebnis, in die Form einer Gleichung gekleidet, bildet die erste zur Aufstellung unserer Bewegungsgleichungen führende Gesetzmäßigkeit, zu der — nach Umformung der übrigen, vorstehend zusammengestellten, totalen Differentialquotienten — acht weitere analoge Gesetzmäßigkeiten hinzutreten. Auf diese Weise gelangt man zu dem Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(\overline{v_x'^2}\,\bar{v}_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_x)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_x)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x'^2}\,\bar{v}_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_y)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x'^2}\,\bar{v}_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_z)}{\partial z} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (11\,a)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y'^2}\,\bar{v}_x)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_x)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y'^2}\,\bar{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_y)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_y'}\,\bar{v}_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y'^2}\,\bar{v}_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_z)}{\partial z} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (11\,b)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_x)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z'^2}\,\bar{v}_x)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z'^2}\,\bar{v}_y)}{\partial z} = 0\\
&\frac{\partial(\overline{v_x' v_z'}\,\bar{v}_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y' v_z'}\,\bar{v}_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z'^2}\,\bar{v}_z)}{\partial z} = 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (11\,c)$$

Entwickelt man die in den Gl. (11) auftretenden partiellen Ableitungen, so kann man diese Gleichungen, unter Beachtung der Bestimmungsgleichungen (6) auf die Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
\bar{b}_x &= -\left[\overline{v_x'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} + \overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x} + \overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y} + \overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z}\right],
\end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

$$\left.\begin{aligned}
\bar{b}_y &= -\left[\overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \overline{v_y'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \overline{v_y'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x' v_y'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x} + \overline{v_y'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z}\right],
\end{aligned}\right\} \tag{12b}$$

$$\left.\begin{aligned}
\bar{b}_z &= -\left[\overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \overline{v_z'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_x}\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} + \overline{v_z'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_y}\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z}\right] \\
&= -\left[\overline{v_x' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x} + \overline{v_y' v_z'}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y} + \overline{v_z'^2}\,\frac{1}{\bar{v}_z}\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z}\right].
\end{aligned}\right\} \tag{12c}$$

Im weiteren Verfolg des Endzweckes löst man jede der drei Gleichungsgruppen (12a), (12b) und (12c) nach den in ihnen auftretenden mittleren Geschwindigkeitsquadraten und mittleren Geschwindigkeitsprodukten auf. Aus der ersten Gleichungsgruppe folgt zunächst mit

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{vmatrix} \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \end{vmatrix} = D, \qquad \begin{vmatrix} \bar{v}_x, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \\ \bar{v}_y, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z} \\ \bar{v}_z, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y}, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \end{vmatrix} = D_1, \\
&\begin{vmatrix} \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x}, & \bar{v}_x, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x}, & \bar{v}_y, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x}, & \bar{v}_z, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \end{vmatrix} = D_2, \qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y}, & \bar{v}_x \\ \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y}, & \bar{v}_y \\ \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial x}, & \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial y}, & \bar{v}_z \end{vmatrix} = D_3
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

der Wert von $\overline{v_x'^2}$:

$$\overline{v_x'^2} = -\bar{b}_x \frac{D_1}{D}.$$

Durch Auflösen sämtlicher neun Gleichungen (12) erhält man neun neue Gleichungen, die nach einfacher Umformung zu dem Gleichungssystem:

$$\bar{b}_x = -\overline{v_x'^2}\frac{D}{D_1} = -\overline{v_x'v_y'}\frac{D}{D_2} = -\overline{v_x'v_z'}\frac{D}{D_3}, \tag{14a}$$

$$\bar{b}_y = -\overline{v_x'v_y'}\frac{D}{D_1} = -\overline{v_y'^2}\frac{D}{D_2} = -\overline{v_y'v_z'}\frac{D}{D_3}, \tag{14b}$$

$$\bar{b}_z = -\overline{v_x'v_z'}\frac{D}{D_1} = -\overline{v_y'v_z'}\frac{D}{D_2} = -\overline{v_z'^2}\frac{D}{D_3} \tag{14c}$$

zusammengefaßt werden können.

Man drückt nun die in den Gleichungen (14) auftretenden mittleren Geschwindigkeitsprodukte durch die mittleren Geschwindigkeitsquadrate aus:

$$\left.\begin{aligned} \overline{v_x'v_y'} &= \frac{D_2}{D_1}\overline{v_x'^2} = \frac{D_1}{D_2}\overline{v_y'^2} \\ \overline{v_x'v_z'} &= \frac{D_3}{D_1}\overline{v_x'^2} = \frac{D_1}{D_3}\overline{v_z'^2} \\ \overline{v_y'v_z'} &= \frac{D_3}{D_2}\overline{v_y'^2} = \frac{D_2}{D_3}\overline{v_z'^2} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und leitet hierauf aus den Gleichungen (15) folgende drei Gleichungsgruppen ab:

$$\left.\begin{aligned} \overline{v_y'^2} &= \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^2 \overline{v_x'^2} \\ \overline{v_z'^2} &= \left(\frac{D_3}{D_1}\right)^2 \overline{v_x'^2}, \end{aligned}\right\} \tag{16a}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{v_x'^2} &= \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^2 \overline{v_y'^2} \\ \overline{v_z'^2} &= \left(\frac{D_3}{D_2}\right)^2 \overline{v_y'^2}, \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{v_x'^2} &= \left(\frac{D_1}{D_3}\right)^2 \overline{v_z'^2} \\ \overline{v_y'^2} &= \left(\frac{D_2}{D_3}\right)^2 \overline{v_z'^2}. \end{aligned}\right\} \tag{16c}$$

Führt man hierauf in die das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der totalen Schwankungsgeschwindigkeit v' bestimmende Gleichung:

$$\overline{v'^2} = \overline{v_x'^2} + \overline{v_y'^2} + \overline{v_z'^2} \tag{17}$$

der Reihe nach für $\overline{v_y'^2}$ und $\overline{v_z'^2}$, bzw. für $\overline{v_x'^2}$ und $\overline{v_z'^2}$, bzw. für $\overline{v_x'^2}$ und $\overline{v_y'^2}$ die in den Gleichungen (16a), bzw. (16b), bzw. (16c) angegebenen Werte ein, und löst die durch diese Einführungen umgeformte Gleichung (17) nach $\overline{v_x'^2}$, bzw. nach $\overline{v_y'^2}$, bzw. nach $\overline{v_z'^2}$ auf, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \overline{v_x'^2} &= \frac{D_1^2}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} \\ \overline{v_y'^2} &= \frac{D_2^2}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} \\ \overline{v_z'^2} &= \frac{D_3^2}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Diese Werte, in die ersten Gleichungen der Gleichungssysteme (14a), (14b) und (14c) eingesetzt, ergeben die Ausdrücke für die Verzögerungskomponenten in endgültiger Form:

$$\left.\begin{aligned} \bar{b}_x &= -\frac{D D_1}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} \\ \bar{b}_y &= -\frac{D D_2}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} \\ \bar{b}_z &= -\frac{D D_3}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Nach Einführung dieser Ausdrücke in das Gleichungssystem (4) und (6) nehmen die Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} -g\frac{\partial}{\partial x}\left(\bar{h} + \frac{\overline{p}}{\gamma}\right) + \frac{D D_1}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} &= \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{v_x^2})}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_z)}{\partial z} \\ -g\frac{\partial}{\partial y}\left(\bar{h} + \frac{\overline{p}}{\gamma}\right) + \frac{D D_2}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} &= \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_y)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v_y^2})}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{v}_y \bar{v}_z)}{\partial z} \\ -g\frac{\partial}{\partial z}\left(\bar{h} + \frac{\overline{p}}{\gamma}\right) + \frac{D D_3}{D_1^2 + D_2^2 + D_3^2}\,\overline{v'^2} &= \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{v}_x \bar{v}_z)}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v}_y \bar{v}_z)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{v_z^2})}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

und sind im Verein mit der Kontinuitätsgleichung (5) und den Bestimmungsgleichungen (13) auf die Beschreibung der beiden möglichen Bewegungsarten, das ist sowohl der laminaren, wie auch der turbulenten Bewegung einer wirklichen Flüssigkeit anwendbar.

Im Falle einer laminaren Strömung spielt das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v'^2}$ die Rolle eines nur von der Temperatur abhängigen Zähigkeitskoeffizienten. Da nun laminare Strömungen den Charakter isothermer Erscheinungen haben, so ist bei der Beschreibung solcher Strömungen das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v'^2}$ als eine konstante Größe zu behandeln. Mit konstantem $\overline{v'^2}$ bilden somit die Gleichungen (20) und (13) den Ersatz für die als irrig erkannten Navier-Stokesschen Bewegungsgleichungen[1] für zähe Flüssigkeiten.

Im Falle einer turbulenten Flüssigkeitsbewegung überlagern sich die thermischen Agitationen und die turbulenten Pulsationen. Die Komponenten v'_x, v'_y, v'_z der resultierenden Schwankungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}'$ erhält man daher in diesem Falle durch Addition der Komponenten u'_x, u'_y, u'_z der thermischen Schwankungsgeschwindigkeit $\mathfrak{u}'$ und der entsprechenden Komponenten w'_x, w'_y, w'_z der turbulenten Pulsationsgeschwindigkeit $\mathfrak{w}'$. Gleichung (17) nimmt dementsprechend in diesem allgemeinsten Falle die Gestalt an:

$$\overline{v'^2} = \overline{(u'_x + w'_x)^2} + \overline{(u'_y + w'_y)^2} + \overline{(u'_z + w'_z)^2}. \qquad (21)$$

Beachtet man aber, daß die Schwingungsdauer der turbulenten Pulsationen eine Größe höherer Ordnung ist als diejenige der thermischen Agitationen, und daß infolgedessen

$$\overline{u'_x w'_x} = \overline{u'_y w'_y} = \overline{u'_z w'_z} = 0$$

sein muß, so erhält man schließlich:

$$\overline{v'^2} = \overline{u'^2_x} + \overline{w'^2_x} + \overline{u'^2_y} + \overline{w'^2_y} + \overline{u'^2_z} + \overline{w'^2_z} = \overline{u'^2} + \overline{w'^2}. \qquad (22)$$

Es ist dabei zu bemerken, daß die Schwankungsgeschwindigkeiten $\mathfrak{u}'$ und $\mathfrak{w}'$ ganz anderen Gesetzen gehorchen. Auf den einschlägigen Unterschied soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlich eingegangen werden.

---

[1] Siehe M. Broszko, Über die Irrtümlichkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik. ZS. f. Phys. **43**, 489, 1927.

Berichtigung zu der Arbeit: Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid[1].

Von **J. Eggert** und **W. Noddack** in Berlin.

(Eingegangen am 19. Juni 1927.)

Irrtümlicherweise ist die genannte Publikation erfolgt, ohne daß wir in der erwarteten Revision noch einige Änderungen vornehmen konnten, die wir nun nachfolgend ergänzen:

Die Energieausbeute technischer Röhren an Röntgenstrahlung läßt sich nach den genauen kalorimetrischen Messungen von W. Rump[2] einwandfreier angeben, als es in unserer Arbeit geschah. Wir schätzten bei einer Röhrenbelastung von 50 kV 3 mA in 20 cm Antikathoden-Schicht-Abstand: 600 erg cm^{-2} sec^{-1}, während sich aus Tabelle 7 der Veröffentlichung von Rump (interpoliert zwischen 43 und 67 kV) für die korrigierte Energie 440 erg cm^{-2} sec^{-1} ergeben. Da sich die Energiewerte nur wenig voneinander unterscheiden, gewinnen unsere Aussagen erheblich an Sicherheit; man findet also in der Tat je absorbiertes $h\nu$ von der Wellenlänge 0,45 Å etwa 10^3 Silberatome und etwa 1 entwickelbares Korn. (In der Tabelle 2 unserer Arbeit muß die Überschrift der letzten Spalte heißen: Körner $h\nu^{-1}$ statt Körner $h\nu$.) — Ferner ist zu bemerken, daß die Kurve R in Fig. 1 zwischen den Werten $^1/_2''$ und 32″ etwas steiler ansteigt, als es das Diagramm angibt, jedoch noch flacher als die Kurve F. — Weiterhin sei zu S. 228, Z. 15 ergänzend erläutert, daß mit einer aktiven Absorption von 20 % für blaues Licht gerechnet wird[3]. — Schließlich sei nachgetragen, daß die Arbeit zum Teil in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, zum Teil in dem Photochemischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa) ausgeführt wurde.

---

[1] ZS. f. Phys. **43**, 222, 1927.
[2] Ebenda **43**, 254, 1927.
[3] Ebenda **20**, 311, 1923.

Berichtigung zu meiner Arbeit „Über Intensität und Breite von Spektrallinien".

Von B. Trumpy in Trondhjem.

(Eingegangen am 27. Mai 1927.)

In meiner Arbeit „Über Intensität und Breite von Spektrallinien"[1] ist ein bedauerlicher Fehler enthalten, indem bei Berechnung des Atomradius r_0 des Quecksilberatoms nach der Holtsmarkschen Formel (S. 606) der Buchstabe N anstatt $\mathfrak{N}$ in dieser Formel angewandt ist, d. h. die Zahl der Atome anstatt Zahl der Resonatoren.

Die Zunahme der Zahl r_0 mit abnehmendem Fremdgasdruck, die als ein Zeichen dafür angeführt wurde, daß die abgeschätzte Kopplungsbreite durch den hohen Fremdgasdruck beeinflußt war, tritt durch Einführung von $\mathfrak{N}$ anstatt N noch kräftiger hervor, indem $\mathfrak{N}$ nach Füchtbauer, Joos und Dinkelacker, sowie nach meinen Messungen mit steigendem Fremdgasdruck rasch abnimmt.

Wir erhalten für r_0 bei den kleinsten angewandten Fremdgasdrucken ungefähr den Wert

$$r_0 = 0{,}6 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

und für die höheren Drucke

$$r_0 = 0{,}3 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Diese Zahl ist ein wenig zu klein; und da die Holtsmarksche Beziehung nur für eine reine, nicht durch Stoßdämpfung beeinflußte Kopplungswirkung gilt, scheint der kleine Wert von r_0 ein Zeichen dafür zu sein, daß die reine Kopplungsbreite nicht als einfache Differenz zwischen der totalen Breite und der Lorentzbreite gegeben ist.

Im Interesse der Einfachkeit der Rechnung sind in den jetzigen theoretischen Überlegungen die Stoßwirkungen neben dem Kopplungseffekt ignoriert worden, und Messungen die den Zweck haben, die Kopplungstheorien zu kontrollieren, müssen deshalb bei kleinen Totaldrucken ausgeführt werden.

Versuche hierüber sind in Vorbereitung.

Trondhjem, Phys.-Institut d. Techn. Hochschule, 16. Mai 1927.

---

[1] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926.

Über das Funkenspektrum des Neons (Ne II). I.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1927.)

Die tiefen Quartetterme des Ne II-Spektrums werden mitgeteilt. Es besteht eine weitgehende Analogie zwischen den Spektren F I und Ne II.

1. Einleitung. In einigen früheren Mitteilungen[1] konnte Verf. zeigen, daß das Bogenspektrum des Fluors (F I) so gebaut ist, wie man es auf Grund der theoretischen Betrachtungen von Hund voraussehen kann. Beim Spektrum des ionisierten Neonatoms (Ne II) könnte man eine ähnliche Struktur erwarten, und es ist mir gelungen, ein Niveauschema für das Ne II-Spektrum anzugeben, das mit Hunds Betrachtungen im Einklang ist und dem Niveauschema des Fluorbogenspektrums ähnelt. Rund 200 Linien sind schon eingeordnet worden.

In dem vorliegenden ersten Teile werden die Ergebnisse für die tiefen Quartetterme mitgeteilt und die Analogie mit dem Fluorbogenspektrum gezeigt, während in einem noch folgenden zweiten Teile die höheren Terme behandelt werden sollen.

Merton[2] verdanken wir die ersten Beobachtungen über das Funkenspektrum des Neons. Neuere eingehende Wellenlängenbestimmungen sind von L. und E. Bloch und G. Déjardin[3] ausgeführt worden. Diese Untersuchungen haben das Material für die Analyse geliefert.

2. Tiefe Quartetterme. Den Schlüssel für das Fluorbogenspektrum liefert der tiefste ^4P-Term, welcher mit einem höheren $^4P'$-Term kombiniert das folgende Multiplett liefert.

F I	$^4P_1$	159,9	$^4P_2$	274,6	$^4P_3$
$^4P'_1$ 102,1	(0). 7515,0 13303,0		(12). 7426,2 13462,1		—
$^4P'_2$ 122,7	(5). 7573,32 13200,6		(5). 7482,95 13360,0		(18). 7332,25 13634,5
$^4P'_3$	—		(5). 7552,20 13237,5		(20). 7398,96 13511,7

[1] T. L. de Bruin, Versl. Kon. Ac. Amsterdam, Juni 1926, Dec. 1926. ZS. f. Phys. **38**, 94, 1926.

[2] Th. R. Merton, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 447, 1914.

[3] L. Bloch, E. Bloch, G. Déjardin, Journ. d. phys. **7**, 129, 1926.

Es ist gelungen, die analogen Terme des Ne II-Spektrums aufzufinden; das analoge Multiplett beim Ne II ist:

Ne II	$^4P_1$	299,0	$^4P_2$	518,0	$^4P_3$
$^4P'_1$ 182,5	(4). 3751,25 26650,2		(7). 3709,66 26949,0		—
$^4P'_2$ 222,7	(8). 3777,14 26467,5		(7). 3734,94 26766,6		(9). 3664,05 27284,4
$^4P'_3$	—		(8). 3766,28 26543,8		(10). 3694,19 27661,8

Durch die Einordnung der stärksten Linien nach Maßgabe des obengenannten Multipletts war der Schlüssel zum Bau des ganzen Spektrums gegeben. Die Kombinationen zwischen den tiefsten Quartettermen mögen hier folgen:

Int.	λ	$\nu_{vac.}$	Kombination	Bemerkung
		$^4P_{123} - {}^4P'_{123}$		
8.	3777,14	26 467,5	$^4P_1 - {}^4P'_2$	R?
8.	3766,28	26 543,8	$^4P_2 - {}^4P'_3$	R?
4.	3751,25	26 650,2	$^4P_1 - {}^4P'_1$	
7.	3734,94	26 766,6	$^4P_2 - {}^4P'_2$	
7.	3709,66	26 949,0	$^4P_2 - {}^4P'_1$	R
10.	3694,19	27 061,8	$^4P_3 - {}^4P'_3$	R
9.	3664,05	27 284,4	$^4P_3 - {}^4P'_2$	R
		$^4P_{123} - {}^4D_{1234}$		
2.	3270,79	30 564,9	$^4P_3 - {}^4D_2$	
5.	3360,63	29 747,8	$^4P_1 - {}^4D_2$	
7.	3355,09	29 796,9	$^4P_2 - {}^4D_3$	
5.	3344,44	29 891,8	$^4P_1 - {}^4D_1$	
10.	3334,89	29 977,3	$^4P_3 - {}^4D_4$	R
5.	3327,22	30 046,5	$^4P_2 - {}^4D_2$	
4.	3311,32	30 190,8	$^4P_2 - {}^4D_1$	
8.	3297,74	30 315,1	$^4P_3 - {}^4D_3$	
		$^4P_{123} - {}^4S_2$		
4.	3028,90	33 005,7	$^4P_1 - {}^4S_2$	$^4P'_2 - {}^4D'_1$
7.	3001,72	33 304,5	$^4P_2 - {}^4S_2$	
7.	2955,77	33 821,8	$^4P_3 - {}^4S_2$	
		$^4P'_{123} - {}^4D'_{1234}$		
5. dv.	3054,70	32 726,9	$^4P'_1 - {}^4D'_2$	
6.	3047,60	32 803,2	$^4P'_2 - {}^4D'_3$	
3.	3045,56	32 825,1	$^4P'_1 - {}^4D'_1$	
3.	3037,75	32 909,5	$^4P'_2 - {}^4D'_2$	
5.	3034,49	32 944,9	$^4P'_3 - {}^4D'_4$	
4.	3028,90	33 005,7	$^4P'_2 - {}^4D'_1$	$^4P_1 - {}^4S_2$
4.	3027,07	33 025,6	$^4P'_3 - {}^4D'_3$	
3.	3017,36	33 131,9	$^4P'_3 - {}^4D'_2$	

Int.	λ	$\nu_{vac.}$	Kombination	Bemerkung
		$^4D_{1234} - {}^4D'_{1234}$		
1.	3390,56	29 485,2	$^4D_1 - {}^4D'_2$	
1.	3386,20	29 523,2	$^4D_2 - {}^4D'_3$	
0.	3379,34	29 582,7	$^4D_1 - {}^4D'_1$	
2.	3374,08	29 629,2	$^4D_2 - {}^4D'_2$	
6.	3367,25	29 689,3	$^4D_3 - {}^4D'_4$	
1.	3362,90	29 727,7	$^4D_2 - {}^4D'_1$	
2.	3357,89	29 772,1	$^4D_3 - {}^4D'_3$	
1.	3345,88	29 878,9	$^4D_3 - {}^4D'_2$	
4.	3329,18	30 028,8	$^4D_4 - {}^4D'_4$	
1.	3320,28	30 109,3	$^4D_4 - {}^4D'_3$	

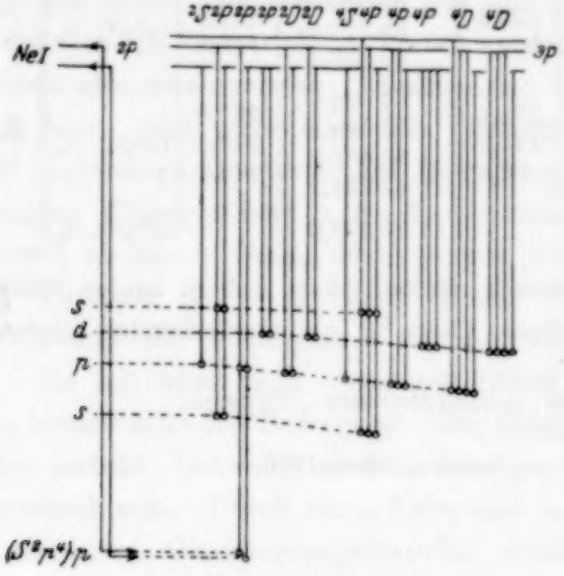


Fig. 1. Niveauschema Ne II.

3. Das theoretische Termschema. Das theoretische Termschema sieht bekanntlich nach Hund wie folgt aus:

Neon II (Tiefe Terme).

Elektronenkonfiguration							Basisterm ^3P	
n_k	$1_1(s)$	$2_1(s)$	$2_2(p)$	$3_1(s)$	$3_2(p)$	$3_3(d)$	$4_1(s)$	Terme
								Quartett / Dublett
	2	2	5					P
	2	2	4	1				P / P
	2	2	4		1			DPS / DPS
	2	2	4			1		FDP / FDP
	2	2	4				1	P / P

4. Termtabelle. Analogie mit F I. Die folgende Tabelle zeigt die Analogie zwischen F I und Ne II:

F I				Ne II			Intervallverhältnis		
Term	j	Termwerte	Termdifferenz	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	Landé	F I	Ne II
^3P	2	135 320,0	407,0	270 000,0	[780,0]	$(s^2p^4) \cdot 2_2$			
	1	134 913,0		269 220,0					
		(16,6 Volt)		[33,4 Volt] [1]					
^4P	3	58 617,0	274,7	117 000,0	518,0				
	2	58 342,3	160,0	116 482,0	299,0	$(s^2p^4) \cdot 3_1$	1,67	1,72	1,73
	1	58 182,3		116 183,0					
$^4P'$	3	45 104,8	122,9	89 938,2	222,6				
	2	44 981,9	102,7	89 715,6	182,5	$(s^2p^4) \cdot 3_2$	1,67	1,19	1,21
	1	44 879,2		89 533,1					
^4D	4	44 035,4	176,6	87 022,7	337,8				
	3	43 858,8	144,5	86 684,9	249,7	$(s^2p^4) \cdot 3_2$	2,33	2,12	2,34
	2	43 714,3	83,4	86 435,2	144,1		1,67	1,73	1,73
	1	43 630,9		86 291,1					
^4S	2	42 595,0		83 178,0		$(s^2p^4) \cdot 3_2$			

Es ist interessant, zu bemerken, daß in beiden Fällen $^4P'$ tiefer liegt als ^4D, und daß dieser Term $^4P'$ ein abweichendes Intervallverhältnis hat.

Amsterdam, Laboratorium „Physica".

[1] F. L. Mohler, Science, April 1926.

Freie Weglänge und Quantelung der Molekültranslation.

Von **Walter Heitler**, zurzeit in Zürich.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1927.)

Es wird das Eigenwertspektrum der Molekültranslation in einem festen Gitter untersucht. Im Gegensatz zur älteren Quantentheorie liefert die Quantenmechanik einen eindeutigen Ansatz. Das Spektrum ist im wesentlichen kontinuierlich, hat aber schwache, periodisch sich wiederholende Maxima und Minima des statistischen Gewichts. Es existiert eine verhältnismäßig sehr große Nullpunktsenergie, die mit dem Radius der Gittermoleküle verschwindet.

Einleitung. Die ältere Quantentheorie war nur imstande, bedingt-periodische Bewegungen zu behandeln. Traten andere Fälle auf, so mußte man sie durch eine zwangsweise „Idealisation" bedingt-periodisch machen. Freilich hatte man schwerlich die Garantie, dadurch nicht schon den ganzen qualitativen Charakter der Bewegung zu ändern.

Zu den besagten Fällen gehört z. B. die Zickzackbewegung eines Moleküls (Elektrons) in einem Gase, oder — was vielleicht praktisch interessanter und wichtiger ist — in einem Gitter. Ohne Zweifel hat diese Bewegung vermöge der molekularen Zusammenstöße etwas Periodisches an sich. Sie hat aber auch ebensogut etwas von einer nicht periodischen, rein fortschreitenden Bewegung. Der Quantentheorie wurde aber die Alternative gestellt: Entweder muß die Bewegung exakt periodisch oder exakt unperiodisch sein. Durch einen Entscheid in der ersten Richtung entstanden die alten Gasentartungstheorien, welche meist einfach eine Hin- und Herbewegung des Moleküls auf einer Strecke l zugrunde legten. Die bekannte Quantenbedingung lieferte dann:

$$2mvl = nh. \tag{1}$$

Die Frage ist nur, was man für die Strecke l einzusetzen hat: sind die Moleküle punktförmig, so wird man sicher die Gefäßdimension wählen. Dadurch wird das quantenmäßig erlaubte „Geschwindigkeitsspektrum" praktisch (d. h. im Limes großer Gefäße) kontinuierlich (unperiodischer Fall). Eine erkennbare Periodizität tritt erst auf, wenn man zur Berücksichtigung der molekularen Zusammenstöße eine Größe wie den mittleren Molekülabstand[1] oder die mittlere freie Weglänge[2] einführt.

---

[1] W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 63, 1916; W. H. Keesom, Phys. ZS. **14**, 669, 1913; H. Mache, ZS. f. Phys. **5**, 363, 1921; M. Planck, Berl. Ber. 1916, S. 653; 1925, S. 49.

[2] E. Schrödinger, Phys. ZS. **25**, 41, 1924.

Keine der genannten Theorien behandelt das „wirkliche“ Problem. Die folgende Note soll mit Hilfe der Wellenmechanik einige Eigenschaften des Geschwindigkeitsspektrums aufzeigen, die mit normalen mathematischen Hilfsmitteln erreichbar waren. Wesentlich scheint mir, daß die Wellenmechanik wenigstens ein eindeutiges Randwertproblem stellt, was der älteren Quantentheorie vollständig unmöglich war; darin liegt gerade ein Hauptreiz der aufgeworfenen Frage. Das quantenmechanische Spektrum wird sich als voller Ausdruck der „schwachperiodischen“ klassischen Bewegung erweisen.

Die aufgezeigten Eigenschaften dürften für den Fall der starken Gasentartung (Metallelektronen) sogar ausreichende Grundlagen liefern.

§ 1. Das Randwertproblem der Molekültranslation. Bei den folgenden Überlegungen wollen wir nicht den Fall eines Gases betrachten, sondern die Bewegung eines (oder mehrerer sich gegenseitig nicht störender) Moleküle oder Elektronen in einem festen Gitter fremder Moleküle. Dies aus mehreren Gründen: Erstens ist das in Rede stehende Phänomen (Existenz einer freien Weglänge, Zickzackbewegung) hier ebensogut zu studieren; zweitens liegen hier alle Verhältnisse in leicht anschaulicher Form, nämlich in drei Dimensionen vor, wohingegen man für das Gasproblem einen $3N$-dimensionalen Konfigurationsraum braucht; drittens ist unser Fall auch praktisch von viel größerer Bedeutung (Elektronen in Gittern und Metallen) als die doch (bis auf weiteres) nicht beobachtbare Gasentartung.

Das Gasproblem läßt sich natürlich in einer ganz analogen Weise, wie es hier für das Gitterproblem geschieht, formulieren, auch wird wohl mindestens die in § 4 abgeleitete Nullpunktsenergie in gleicher Weise auftreten.

Für unsere Zwecke ist es am einfachsten, die Gittermoleküle als harte Kugeln anzunehmen. Irgend ein Potentialfeld statt dessen liefert im wesentlichen das gleiche, wenn nur die Singularität des Potentials „kräftig“ genug ist, um das Verschwinden der ψ-Funktion in einem kleinen Bereich um die Gitterpunkte zu erzwingen.

Die wellenmechanische Problemstellung läuft also auf folgendes hinaus: Gegeben ist irgend ein großer Kasten, in den ein regelmäßiges Gitter von vielen Kugeln eingestellt ist (Fig. 5). In dem Raume außerhalb der Kugeln gilt die Wellengleichung

$$\Delta\psi + \lambda\psi = 0, \tag{2}$$

wobei λ direkt die kinetische Energie des Moleküls mißt.

Der Funktion ψ sind außerdem folgende Randbedingungen auferlegt: 1. ψ muß an den Kastenwänden verschwinden. 2. ψ muß auf der Oberfläche der Kugeln verschwinden.

Das System der Eigenwerte (im folgenden E. W.) von (2) liefert uns dann das „quantenmäßig erlaubte Geschwindigkeitsspektrum", nach dem wir suchen.

Würde die zweite Randbedingung fehlen, so wären die E. W. von (2) identisch mit den aus (1) folgenden Energiestufen, wenn l eine Länge von Gefäßdimensionen bedeutet. Unser E. W.-Problem liefert aber, wie wir sehen werden, auch etwas anderes als (1), wenn man l mit dem Gitterabstand oder der mittleren freien Weglänge identifiziert. Letzteres würde nämlich bedeuten, daß man statt des Gitters Wände im Randwertproblem fingiert, die das bewegte Molekül in einen Kasten von der Kantenlänge dieser Größen einsperren.

Selbstverständlich ist keine Rede davon, daß man dieses Randwertproblem exakt lösen kann. Über die Eigenfunktionen ließ sich leider überhaupt nichts Näheres sagen, was für viele Fragen der Gittertheorie sehr wünschenswert wäre. Dagegen kann man sich leicht von der E. W.-Verteilung ein teils qualitatives, teils quantitatives Bild verschaffen, welches das Bedürfnis nach Klärung dieser lange erfolglos versuchten Frage wenigstens bis zu einem gewissen Grade befriedigen mag.

§ 2. Einige mathematische Sätze aus der Eigenwerttheorie. Der Übersichtlichkeit halber stellen wir hier einige Sätze zusammen, die uns nachher eine Behandlung unseres Problems erleichtern. Es handelt sich dabei um die E. W. der Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \lambda\psi = 0,$$

die in einem Bereich G gelte. Auf dem Rande seien irgendwelche Randbedingungen vorgegeben. Die Sätze 1 bis 4a beruhen darauf, daß die E. W. auch als Minimalwerte eines Variationsproblems aufgefaßt werden können [1].

Satz 1 [2]. Legt man dem Randwertproblem (2) (Randbedingungen beliebig) noch an irgendwelchen Stellen die weitere Randbedingung $\psi = 0$ auf, so kann sich jeder einzelne E. W. nur in wachsendem Sinne verändern.

---

[1] Courant-Hilbert, S. 322 ff.

[2] Derselbe, S. 329.

Satz 2[1]). Wird auf einem Randstück die Randbedingung $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ (n äußere Normale) durch $\psi = 0$ ersetzt, so wächst jeder E. W.

Satz 3[2]). Wird das Gebiet G durch mehrere stetige Flächen in mehrere Teilgebiete $G_1 \ldots G_f$ zerlegt, auf denen $\psi = 0$ gefordert wird, so ist für das unzerlegte Gebiet G die Anzahl der E. W. $A(\lambda)$, die unterhalb einer festen Schranke λ liegen, mindestens gleich der gesamten Anzahl $a_1(\lambda) + \cdots + a_f(\lambda)$ der E. W. der Teilgebiete $G_1 \ldots G_f$, die unterhalb der gleichen Zahl λ liegen, d. h.

$$A(\lambda) \geqq a_1(\lambda) + \cdots + a_f(\lambda). \tag{3}$$

Satz 3a. Aus Satz 3 folgt: Mindestens ein E. W. des unzerlegten Gebietes G liegt so tief oder tiefer als der kleinste unter sämtlichen E.W. der Teilgebiete. Oder: Der erste E. W. eines Teilgebietes ist mindestens so groß wie der erste E. W. des Gesamtgebietes.

Satz 4[3]. Im Gegensatz zu Satz 3 gelte auf den Zerlegungsflächen jetzt die Bedingung $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$, während auf den sonstigen Rändern beliebige Bedingungen verlangt werden mögen. Dann gilt umgekehrt wie bei Satz 3 (die Bezeichnungen sind die gleichen):

$$A(\lambda) \leqq a_1(\lambda) + \cdots + a_f(\lambda). \tag{4}$$

Satz 4a. Aus Satz 4 folgt: Es existiert mindestens ein E.W. eines Teilgebietes, der kleiner ist, als der kleinste E. W. des Gesamtgebietes.

Leicht zu beweisen ist der folgende Satz, der vielleicht auch allgemeiner gilt. Den Beweis können wir übergehen.

Satz 5. Es sei ein kugelförmiger Bereich gegeben. Auf der Kugelfläche gelte $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$. Konzentrisch in ihm sei eine (kleinere) Kugel gegeben, an deren Oberfläche $\psi = 0$ gelte. Ersetzt man nun den äußeren Rand durch einen anderen, ganz im Zwischengebiet gelegenen, der ferner durchweg konvex sein soll, d. h. dessen äußere Normale eine positive Komponente in der Richtung des nach außen weisenden Kugelradius haben soll, so wächst der erste E. W.

Es ist nützlich, sich klarzumachen, daß Satz 5 nicht im Widerspruch zu Satz 4 und 4a steht, da durch die Unterteilung des kugel-

[1] Courant-Hilbert, S. 332.
[2] Derselbe, S. 330.
[3] Derselbe, S. 331.

förmigen Bereichs stets ein zweites Gebiet entsteht, welches nur von Rändern gebildet wird, auf denen $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ ist, dessen kleinster E. W. somit Null ist.

§ 3. Allgemeine Eigenschaften des Geschwindigkeitsspektrums. Um eine Übersicht über unser gesuchtes Spektrum zu gewinnen, gehen wir von einem leeren würfelförmigen Hohlraum aus; seine E. W. sind bekanntlich

$$\lambda_{n,m} = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} + \frac{m^2 \pi^2}{L^2}, \quad n, m = 1, 2, 3 \ldots \tag{5}$$

(L Kantenlänge des Hohlraums). Statt nun die Kugeln als neue Randbedingungen einzufügen, setzen wir zunächst an ihre Stelle je drei kleine, rechtwinklig gekreuzte Flächenstücke (Fig. 1), auf denen wir $\psi = 0$ fordern.

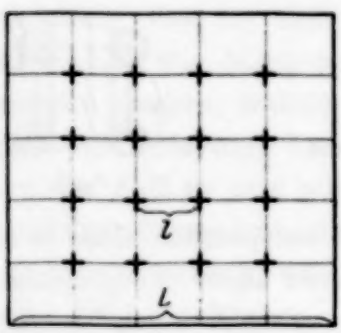


Fig. 1.

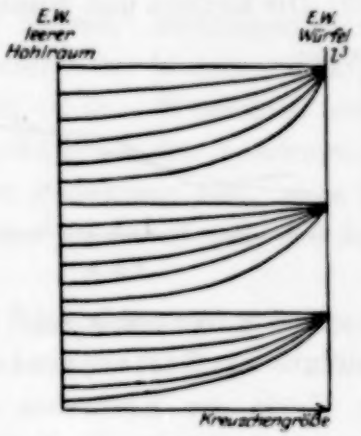


Fig. 2.

In der klassischen Mechanik würde das folgendes bewirken: Das Molekül konnte ursprünglich den ganzen Hohlraum ungestört durchfliegen. Jetzt aber wird es ab und zu an den Kreuzchen anstoßen und so eine Verkürzung der freien Weglänge erfahren. Je kleiner die Kreuzchen sind, desto seltener wird das vorkommen. Dem Molekül wird also eine gewisse „schwache Periodizität" aufgezwungen (der apostrophierte Ausdruck ist nach dem in der Einleitung Gesagten wohl verständlich), die erst dann zu einer vollkommenen wird, wenn wir die Kreuzchen anwachsen lassen, bis sie den ganzen Hohlraum unterteilen. Der „Grad der Periodizität" hängt von der Größe der Kreuzchen ab.

Wie spiegeln sich diese Verhältnisse in der Quantenmechanik wieder? Durch das Einsetzen der Kreuzchen können, wie Satz 1 lehrt, alle E. W. nur wachsen. Das werden auch die meisten tun, mit Ausnahme einer einzigen Gruppe: Diejenigen Eigenlösungen des leeren Hohl-

raums, welche Knotenlinien haben, die gerade durch die Kreuzchen laufen, werden offenbar gar nicht verändert (die dünnen Linien in Fig. 1). Die dazugehörigen E. W. bleiben also fest. Lassen wir die Kreuzchengröße anwachsen, bis sie den ganzen Raum unterteilen, so gehen sämtliche E. W. des Hohlraums in die festen E. W. des unterteilten Hohlraums über, der jetzt nur noch aus Würfeln l^3 besteht. Wir gewinnen das Bild von Fig. 2[1].

Die Zahl der E. W., die zwischen zwei festen E. W. liegen und allmählich in den oberen festen E. W. übergehen, hängt von der Gefäßgröße allein ab und wird mit dieser unendlich: die E. W. erfüllen dann das Spektrum dicht.

Haben die Kreuzchen eine bestimmte endliche Größe, so ist die Dichte des Spektrums in der Nähe der festen E. W. gewachsen, an anderer Stelle gesunken (vergrößertes und verkleinertes statistisches Gewicht). Die Maxima und Minima folgen etwa in den gleichen Abständen

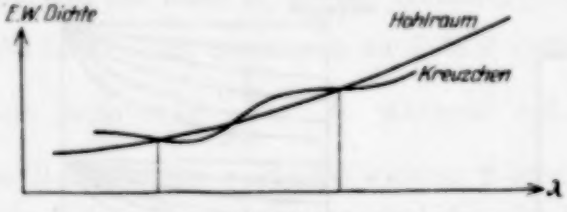


Fig. 3.

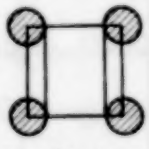


Fig. 4.

wie die festen E. W. selbst (vgl. Fig. 3), sie entsprechen einer schwachen Periodizität: l = Gitterabstand; der Grad ihrer Ausprägung hängt von der Größe der Kreuzchen ab. Man erkennt hierin deutlich den quantenmechanischen Ausdruck der eben klassisch-mechanisch charakterisierten Verhältnisse[2].

Um nun endlich zu unserem eigentlichen Randwertproblem zu gelangen, haben wir nur noch die Kreuzchen zu Kugeln auszufüllen. Dabei ändert sich an dem Bisherigen nichts Wesentliches, nur werden alle E. W., diesmal aber auch die festen, um ein bestimmtes Stück wachsen. Eine obere Grenze für die Verschiebung läßt sich nach Satz 3 und 3a sofort bestimmen, wenn man ein quaderförmiges Teilgebiet des Würfels

[1] Überlegungen, die unseren verwandt sind, hat kürzlich F. Hund veröffentlicht (ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927), wo er ein Gebiet durch Potentialschwellen, die er von Null bis Unendlich anwachsen läßt, unterteilt. Ein ähnliches Problem (schwingende Membran mit eingelegten Rippen) ist auch von Courant behandelt worden.

[2] Im gleichen Sinne, wie die im Text behandelten, sind feste E. W. auch alle diejenigen E. W. des leeren Hohlraums, deren Knotensystem durch alle Gitterpunkte hindurchgeht; durch Einfügen von schiefen Kreuzchen werden sie nicht verändert. Ihnen entsprechen Periodizitäten von schiefwinkligen Parallelepipeden.

nach Fig. 4 abgrenzt. Der entsprechende E. W. des Quaders ist eine obere Grenze für den verschobenen „festen E. W.“.

Was die feinere, über die gefundenen Maxima und Minima hinausgehende Struktur des Spektrums angeht, so läßt sich darüber kaum etwas sagen. Vielleicht spricht einiges dafür, daß noch eine weitere Gruppe von „relativ festen“ E. W. existiert, die einer Periodizität von doppeltem, dreifachem ... Kreuzchenabstand entspricht. Doch wollen wir auf diese sehr zweifelhaften Vermutungen nicht weiter eingehen.

§ 4. Die Nullpunktsenergie. Die Überlegungen des vorigen Paragraphen konnten einiges, wenn auch nicht viel und nur qualitatives, über die Gestalt des Spektrums aussagen. Eine genauere Kenntnis der E. W.-Verteilung wäre schon nötig, wenn man das Verhalten der Gase bei schwacher Entartung studieren wollte. Für diesen Fall wird man vorderhand doch auf die Weylsche Formel[1] zurückgreifen müssen und auch zurückgreifen dürfen, da, besonders bei kleiner Molekülgröße, die Abweichung von ihr sehr gering ist (§ 3). Wesentlich strengere Aussagen können wir dagegen über den Beginn des Spektrums (Nullpunktsenergie) machen, welche von großer Bedeutung sind, wenn es sich um vollständige Entartung handelt, wie dies bei den Metall- und Kristallelektronen der Fall zu sein scheint.

Die Nullpunktsenergie, die wir im folgenden für harte Kugeln als Gittermoleküle berechnen, wird natürlich auch bei anderen Kraftgesetzen in ähnlicher Weise auftreten.

Wir stellen die Aufgabe, den ersten E. W. unseres Problems nach unten zu begrenzen. Das ist mit Hilfe der Sätze 2 bis 5, § 2, leicht möglich (vgl. Fig. 5). Wenn wir den äußeren Rand $\psi = 0$ durch $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ ersetzen, so sinkt (Satz 2) der erste E.W. Wenn wir ferner, wie in Fig. 5, das ganze Gebiet durch Flächen, auf denen wir $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ fordern, unterteilen, so folgt aus Satz 4 a, daß der erste E. W. je eines so entstehenden Würfels eine untere Grenze für unser eigentliches Problem bildet; denn die durch die Unterteilung entstehenden Gebiete (Würfel) sind alle miteinander gleichbeschaffen, besitzen also auch alle den gleichen kleinsten E. W.[2]. Wenn wir jetzt noch die würfelförmige Berandung durch eine

[1] H. Weyl, Math. Ann. **71**, 441, 1912; Courant-Hilbert, S. 363.

[2] In Wirklichkeit ist der erste E. W. eines Würfels von Fig. 5 für große Gefäße exakt gleich dem ersten E. W. unseres Problems. Man kann das z. B. mit Hilfe der Umkehrung eines Satzes von Courant beweisen (Math. ZS. **1**, 321, 1918, Hilfssatz 4).

Kugel b ersetzen, die den Würfel einschließt, so erhalten wir nach Satz 5 wieder eine untere Grenze. Das so gewonnene Problem hat aber Kugelsymmetrie und läßt sich explizit behandeln.

Seine Differentialgleichung lautet, da die Eigenfunktion des ersten E. W. keine Knoten hat[1], und deshalb nicht von den Polarwinkeln abhängt,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \lambda\psi = 0, \tag{6}$$

mit den Randbedingungen $\psi = 0$ für $r = d$ (Molekülradius), $\frac{\partial\psi}{\partial n} = 0$ für $r = b$ ($b = l\sqrt{3}$). Die Lösung ist

$$\psi = c_1 \frac{\cos\sqrt{\lambda}\, r}{r} + c_2 \frac{\sin\sqrt{\lambda}\, r}{r} \tag{7}$$

mit $c_1/c_2 = \operatorname{tg}\sqrt{\lambda}\, d$.

Dabei gehorcht λ der Gleichung

$$\sqrt{\lambda}\, b = \operatorname{tg}\sqrt{\lambda}\,(b - d). \tag{8}$$

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 6) von (8) geht hervor, daß die erste Wurzel $\lambda_1 \to 0$ geht, wenn $d \to 0$ geht. (Hineinrücken

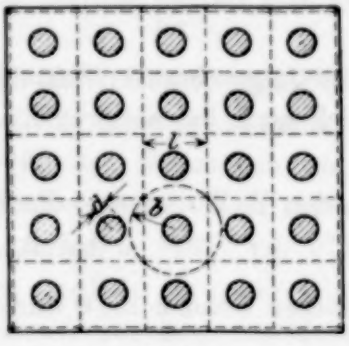


Fig. 5.

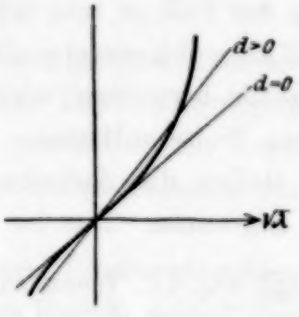


Fig. 6.

der Geraden in die Tangentenstellung.) [Die natürlich auch sonst existierende Lösung $\lambda = 0$ von (8) wird, wie immer, ausgeschlossen.] Dieses Nullwerden ist natürlich nicht nur für die untere Grenze des ersten E. W. der Fall, sondern auch für diesen selbst. Das heißt aber: Bei verschwindender Molekülgröße geht der erste E. W. gegen Null, obwohl die Randbedingung $\psi = 0$ an den Gitter-„Punkten" noch bestehen bleibt. Vom klassisch-mechanischen Standpunkt ist das auch zu fordern, weil ein Gitter mit verschwindender Molekülgröße keine Verkürzung der freien Weglänge bedeutet, also das exakte Hohlraumspektrum richtig

[1] Courant-Hilbert, S. 364.

sein muß. (Strenge Gültigkeit der idealen Gasgesetze.) An dem Bilde der Eigenfunktionen bedeutet eine „nahezu punktförmige" Randbedingung in der Grenze „nahezu punktförmige Einstiche", die aber die Funktion nur in einem „nahezu punktförmigen" Bereich um die Gitterpunkte ändern.

Entwickelt man den tg in (8) nach $\sqrt{\lambda}$, so findet man für die erste Wurzel

$$\lambda_1 \geqq \frac{1}{3}\,\frac{d}{b-d}\,\frac{1}{(b-d)^2}. \tag{9}$$

In der Abhängigkeit von d und l dürfte damit auch der erste E. W. selbst getroffen sein.

Daß eine so große Nullpunktsenergie herauskommt, ist an dem Bilde der Eigenfunktion wohl verständlich, da die knotenlose Grundschwingung durch das Einfügen der Gittermoleküle am stärksten betroffen wird.

Formel (9) ist deshalb sehr bemerkenswert, weil nach ihr λ_1 viel höher liegen muß (um eine Größenordnung b^3/d^3), als es nach (1) der Fall wäre, wenn l der mittleren freien Weglänge gleichgesetzt wird. Diese Art der Quantelung ist also sicher nicht erlaubt.

Hinter den ersten E. W. schließt sich nun ein im Limes großer Gefäße kontinuierliches Spektrum an (§ 3).

Es hat keinerlei Schwierigkeiten, die durch die Nullpunktsenergie (9) modifizierte Zustandsgleichung eines Gases oder der Metallelektronen zu berechnen. Wegen des vorderhand noch mangelhaften Anschlusses an das Experiment hat ein derartiger Versuch zurzeit wohl wenig Wert. Dagegen dürften die Ergebnisse dieser Note für eine Theorie der Leitfähigkeit von Bedeutung sein.

Die Nullpunktsenergie stimmt in der Größenordnung mit der Energie der Wasserstoffgrundschwingung überein, wenn man für d und l atomare Größen zugrunde legt.

Dem International Education Board sei an dieser Stelle für die Möglichkeit eines Aufenthalts in Kopenhagen, wo ein großer Teil der Arbeit entstanden ist, und jetzt in Zürich der gebührende Dank ausgesprochen.

Herrn Prof. E. Schrödinger bin ich für sein freundliches Interesse an diesen Überlegungen zu herzlichem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1927.

(Mitteilungen aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Über eine Glühkathoden-Vakuumentladung in Gasen und Metalldämpfen, besonders in Eisendampf, und ihre spektroskopische Verwendbarkeit.

Von **K. Lothar Wolf** in Königsberg.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1927.)

Es wird eine elektrische Entladung in Gasen und Dämpfen schwer schmelzbarer Metalle angegeben, die frei ist von den Mängeln, die jeder Bogenentladung anhaften. Weitgehende Konstanz aller Bedingungen, Reinheit der Spektren und Schärfe der Linien lassen diese Entladung geeignet erscheinen zu einer genaueren Bestimmung der sekundären Wellenlängennormalen. Von ihren weiteren Anwendungsmöglichkeiten wird neben Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien an Hand des Eisenspektrums das besondere Verhalten einzelner Liniengruppen gegenüber dem Lichtbogen gezeigt, das für die Einordnung in Multipletts und Serien Dienste leisten dürfte.

Das System der sekundären Normalen für die optischen Spektren ist, worauf neuerdings Meggers[1] mit Nachdruck hinwies, noch immer nicht frei von systematischen Fehlern. Dieser Mangel, der sich immer störender bemerkbar macht, ist bekanntlich darauf zurückzuführen, daß die Wellenlängen der Spektrallinien keineswegs vollständige Konstanten sind, sondern vielmehr von den Anregungsbedingungen abhängen. Bei der Anregung im Luftbogen, den man als Normallichtquelle zu benutzen übereingekommen war, hatte man auftretende störende Effekte dadurch eliminieren zu können geglaubt, daß man eine genau vorgeschriebene Bogenentladung zu Normierungszwecken benutzte. Da dieser Weg sich als unzureichend erweist, empfiehlt Meggers neuerdings wieder den Vakuumbogen als Normallichtquelle. Gegen diesen lassen sich jedoch die gleichen Bedenken erheben wie gegen den Pfundbogen. Neben dem Poleffekt steht auch hier der turbulente Charakter, wie er in den Druckverhältnissen einer jeden Bogenentladung vorliegt, einer eindeutigen Normierung hindernd im Wege. Es scheint daher unbedingt erforderlich, die Bogenentladung nicht schlechthin als einzige Lichtquelle von genügender Lichtstärke[2] hinzunehmen, sondern an Stelle des (im Betriebe recht schwerfälligen Vakuum-) Bogens eine (leicht zu handhabende und) in

[1] W. F. Meggers, Astroph. Journ. **60**, 60, 1924.
[2] G. Wolfsohn, Ann. d. Phys. **80**, 415, 1926.

thermischer Hinsicht übersichtlichere Leuchtanregung zu Normalisierungszwecken zu erstreben[1].

Diese Forderung tritt natürlich bei der Untersuchung sehr kleiner Effekte stark in den Vordergrund, so z. B. dann, wenn es sich um den experimentellen Nachweis der relativistischen Rotverschiebung an kosmischen Lichtquellen handelt[2]. Als beim Bau des Einsteinturmes dieser Nachweis an Linien des Sonnenspektrums[3] als eine der wesentlichsten Aufgaben ins Auge gefaßt wurde, bestand von Anfang an kein Zweifel darüber, daß ein so kleiner Effekt wie der in Frage stehende jedenfalls nicht eindeutig festgelegt werden kann, solange man sich mit einem so undefinierten Leuchten wie dem einer Bogenlampe als Normallichtquelle begnügt. Als eine der ersten Aufgaben wurde daher die Schaffung einer irdischen Lichtquelle in Angriff genommen. Thermische Anregung des Eisenspektrums in einem nach Art des Kingschen gebauten Kohlerohrwiderstandsofen ließ deswegen befriedigende Ergebnisse nicht erwarten, weil bei den Temperaturen, die sich unter physikalisch übersichtlichen und hinreichend reinen Bedingungen realisieren lassen, die Linien zu schwach und zu wenig zahlreich sind, als daß man genügend intensive Spektren bei nicht gar zu langen Belichtungszeiten erhielte. Eine Intensitätssteigerung durch höhere Anregungstemperatur verbietet sich auch dadurch, daß die Graphitrohre oberhalb 2500° C bei niedrigen Drucken sehr schnell zerstäuben.

Es eröffnete sich nun die Möglichkeit, mit dem Ofen des Instituts, der im Hinblick auf andere Untersuchungen mit Fragen der Sahaschen

---

[1] In einer im Bonner Institut durchgeführten Untersuchung über „Wellenlängenmessungen an Normalen zweiter Ordnung" weist neuerdings Kleinewerfers (ZS. f. Phys. **42**, 211, 1927) darauf hin, daß durch Einführung des Pfundbogens die Unsicherheit in den Tausendstel Ångström-Einheiten nicht wesentlich geringer geworden ist als zurzeit der alten Sekundärnormalen und folgert daraus die Notwendigkeit, daß der Eisenbogen durch eine andere Lichtquelle ersetzt werden müsse.

[2] Die eindeutige experimentelle Prüfung der Rotverschiebung steht immer noch aus. Beobachtungen, die in ihrem Sinn sprechen, sind in ihren theoretischen Grundlagen so unsicher oder der beobachtete Effekt ist so wenig befriedigend, daß sie keineswegs als endgültig angesehen werden können. Die Prüfung von W. S. Adams (Proc. Nat. Acad. Amer. 1925) mit dem Siriusbegleiter z. B. stützt sich in der Annahme der enorm hohen Dichten, die der Eddingtonschen Strahlungstheorie (Monthl. Not. **84**, 308, 1924) entlehnt sind auf theoretische Voraussetzungen, die wir heute als viel weniger gesichert ansehen müssen als die allgemeine Relativitätstheorie, und berechnet den Effekt aus seinem Plattenmaterial, das keineswegs überzeugt.

[3] Ähnliche Untersuchungen mit dem Turmteleskop auf dem Mt. Wilson haben bis jetzt kein abschließendes Ergebnis gebracht.

Theorie für sehr niedrige Drucke gedichtet worden war [1], eine elektrische Anregung der Spektra zu verwirklichen [2], die bei kleinen Drucken des Gasraums die Schärfe des Vakuumbogens mindestens erreicht, bei kleinem Potentialgefälle von Stark- und Poleffekten frei ist und unter reproduzierbaren Bedingungen längere Zeit mit hinreichender Konstanz arbeitet, wobei noch besonders wesentlich ist, daß die Entladung nicht (wie der Vakuumbogen) während der Exposition abbricht und infolge längerer Wiederinstandsetzungsarbeit störende Unterbrechungen verursacht.

Die im folgenden beschriebene Anregung genügt diesen Erfordernissen nicht nur in Gasen, sondern auch gerade bei den in Frage kommenden, erst bei höherer Temperatur schmelzbaren Metallen (Fe, Ni, Co, Mn, Sr, V, Cu, Zn) bei großer Intensität des Leuchtens [3]. Die Entladung kann z. B. in Eisendampf bei sehr weitgehender Konstanz aller Bedingungen mehrere Stunden lang ohne besondere Schwierigkeiten ununterbrochen unterhalten werden. Die Spektren erweisen durch Reinheit und Schärfe, daß die zu beschreibende Entladung als eine für spektroskopische Zwecke ideale anzusehen ist. Beimischung von Edelgasen gibt die Möglichkeit zu Untersuchungen über Druckverschiebung und Druckverbreiterung durch Fremdgase in dem noch wenig untersuchten und besonders interessanten Bereich von 0,1 bis mindestens 50 mm [4]. Im folgenden wird die eingehende Beschreibung der Apparatur, der elektrischen Verhältnisse (Charakteristiken), der Druckverhältnisse, des Charakters der Spektra und einiger Anwendungsmöglichkeiten gegeben.

Apparatur und Entladung. Die Konstruktion des Widerstandsofens, der bereits a. a. O. beschrieben ist [5], ist aus der schematischen Fig. 1 zu ersehen. Im Innern der 35 Liter fassenden Ofenwandungen befindet sich zwischen den Graphitbacken *d* das Heizrohr *c*. Es ist zur

---

[1] King erreicht in seinem Ofen nur Drucke von einigen Zentimetern.

[2] Über die ersten Versuche, die Herrn H. Schüler und den Verfasser zur Entdeckung dieser Lichtquelle führten, ist bereits früher berichtet worden (ZS. f. Phys. **37**, 728, 1926). Die dort angegebenen Daten sind nur als vorläufig anzusehen.

[3] Die Intensität ist etwa dieselbe wie beim Lichtbogen. Bei Aufnahmen mit dem großen Prismenapparat des Instituts (Dispersion bei 4000 Å.-E. etwa 1,5 Å.-E./mm, Auflösung 250000) wurden gut belichtete Aufnahmen in 30 sec, mit dem großen Plangitter in 2. Ordnung (Dispersion 0,68 Å.-E./mm) in 5 bis 10 Minuten erhalten.

[4] Siehe R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926, spez. S. 855.

[5] E. F. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin, J. Springer, 1927.

Herabsetzung der Wärmeverluste durch Strahlung von zwei weiteren, isoliert aufgehängten Graphitröhren g konzentrisch umgeben. Von einem stärkeren Wärmeschutz, etwa durch Einpacken des Heizrohres in eine schlecht leitende Masse, ist im Interesse der Reinheit der Bedingungen abgesehen. Die Heizrohre, die bei den Versuchen verwandt wurden, haben eine Länge von 27 cm bei 12 mm innerer und 20 mm äußerer Weite. Gutes Sitzen in den Graphitbacken ist zur Vermeidung der Ausbildung von Bogenentladungen zwischen d und c unbedingt erforderlich. Die Rohre sind daher meist aus Achesongraphit geschnitten. Doch lassen sich auch gespritzte Rohre aus Siemensgraphit gut verwenden [1]. Eine

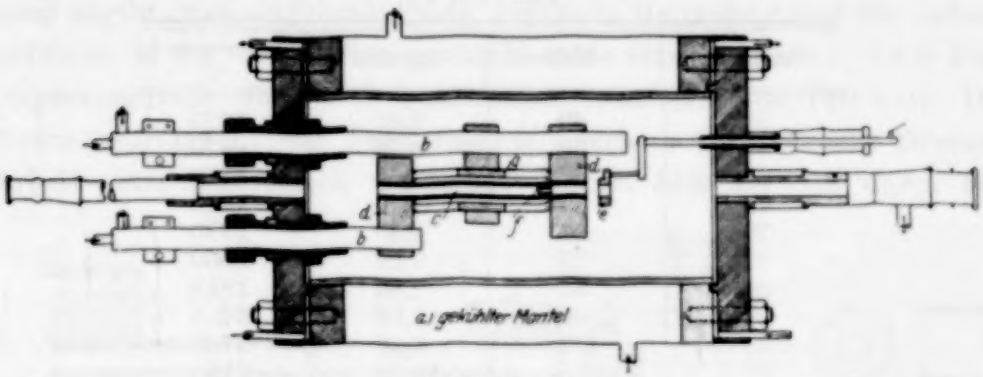


Fig. 1.

weitere Störung, die durch zu schnelle Längenänderung des Heizrohres bei schnellem Temperaturanstieg bisweilen eintrat, wurde dadurch beseitigt, daß die eine der Graphitbacken d verschiebbar angebracht wurde.

Die Rohre werden eingesetzt, indem die eine Wandfläche (die linke in Fig. 1), an der Zuleitungsrohre und Backen befestigt sind, herausgefahren wird (siehe das zitierte Buch von Freundlich, Fig. 15). Nach Schließen des Ofens wird das Rohr entgast. Einsetzen und Entgasung können (vom Mechaniker oder Laboranten) in etwa 3 Stunden ausgeführt werden. Da die Lebensdauer eines Rohres bei täglich drei- bis fünfstündigem Betrieb im Durchschnitt etwa 8 bis 10 Tage beträgt, nimmt die Instandsetzung des Ofens trotzdem noch wenig Zeit in Anspruch. Vor Überraschungen durch unerwartetes Eintreten der Zerstäubung (Durchbrennen) ist man gesichert infolge einer stetigen Widerstandsänderung, die schon einige Zeit vor dem Durchbrennen einsetzt [2].

---

[1] Für Überlassung von Graphitrohren sind wir der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen und der Firma Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, zu Dank verpflichtet.

[2] Über den sich beim Durchbrennen zwischen den Rohrenden ausbildenden Lichtbogen siehe K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **39**, 883, 1926. Zu dieser Arbeit sei

Der Heizstrom wird von einem Wechselstromgenerator geliefert und in einem ruhenden Transformator auf niedrige Spannung umgeformt. (Etwa 10 : 1.) Die Änderung der Felderregung im Generator geschieht mit Hilfe eines Handrades an der Schalttafel, so daß sich die Temperaturen im Ofen in kleinen Abstufungen (etwa 15 bis 20° bei 2000° C) regulieren lassen. Für einige der im folgenden beschriebenen Versuche erwies sich dieser Umstand als vorteilhaft; für den Betrieb der Entladung, bei der es nur auf Konstanthaltung der gewählten Temperatur ankommt, mag dagegen eine rohere Regulierung hinreichend sein.

Tabelle 1.

Ampere	Volt	Kilowatt	Temperatur [1] °C
53	49	2,60	1225
63	60	3,78	1470
68	68	4,62	1585
73	74	5,40	1680
78	82	6,40	1775
83	87	7,22	1900
84	88	7,39	1915
90	96	8,64	2015
94	102	9,59	2085
97,5	105	10,24	2155

Die Temperaturen wurden mit einem optischen Pyrometer nach Kurlbaum jeweils während der Entgasung gemessen und für alle späteren mit dem betreffenden Rohr ausgeführten Versuche aus den an der Schalttafel abgelesenen Volt- und Amperezahlen des Primärstromkreises festgestellt. Tabelle 1 gibt die Werte, wie sie an einem Rohr beobachtet wurden und mit kleinen Variationen für alle benutzten Rohre galten, wieder. Die Temperaturmessung dürfte zwischen 1500 und 2000° C eine Genauigkeit von sicher 25° gewährleisten, wie durch die innere Übereinstimmung der Messungen als auch durch Kontrolle mit einer zweiten Pyrometerlampe und durch Beobachtung von Metallschmelzpunkten festgestellt wurde.

---

hier ein Druckfehler berichtigt: im letzten Satz muß es statt $\Delta\nu = 6{,}8$ heißen $\Delta\nu = 1{,}3$. Weiterhin sei bemerkt, daß auf den Originalphotometerplatten an der stärkeren der beiden Kohlenlinien der Fig. 3, der Linie 4267,26 Å.-E., die nach Fowler (Proc. Roy. Soc. **105**, 299, 1925) aus zwei Komponenten bestehen soll, die zweite Komponente tatsächlich an einer Unsymmetrie der Photometerkurve erkennbar ist.

[1] Die Temperaturen gelten für den mittleren Rohrteil. Die beiden Rohrenden und die Graphitblende bleiben immer unterhalb 600° C, ebenso die Anode.

Zur Herstellung der gewünschten Drucke dient eine rotierende und eine Quecksilberdiffusionspumpe (beide nach Gaede). Bei den in Frage kommenden Temperaturen (1800 bis 2100° C) lassen sich Drucke von 10^{-3} mm Hg trotz des großen zu evakuierenden Volumens und vieler Schliffe und Kittstellen in kurzer Zeit (10 bis 15 Minuten) herstellen. Die Druckablesung wird mit einem in den Glasstutzen auf Fig. 1 links einmündenden McLeod getätigt.

Das Prinzip der Entladung möge an der stark schematischen Fig. 2 erläutert werden, die nur die in dem evakuierten Innern des Ofens enthaltenen Elektroden (nebst Zuleitungen des Entladungs- und Heizstroms) angibt: das als Glühkathode wirkende Heizrohr *c* und die isoliert eingeführte, in der Blickrichtung durchbohrte Graphitanode *e*. Als Entladungsstromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt. Die Entiadung springt an bei Temperaturen oberhalb 1800° C und Drucken unterhalb eines Millimeters, um sich in kurzer Zeit auf den durch den

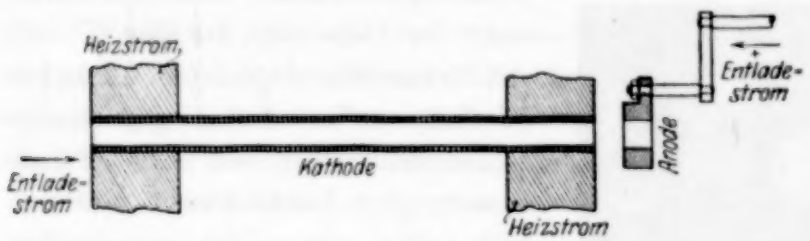


Fig. 2.

Fig. 3.
Graphitblende in Aufsicht und im Durchschnitt.

vorgelegten Widerstand und die Temperatur[1] der Kathode bedingten stabilen Wert einzustellen. Das Element, dessen Spektrum erzeugt werden soll, läßt man, falls es sich um Gase handelt, bei voller Pumpwirkung durch einen fein regulierbaren Hahn einströmen; schwer schmelzbare Metalle werden in pulvriger oder gekörnter Form in die Mitte[2] des Heizrohres gebracht, wo dann durch die Temperatur der Kathode ebenfalls bei voller Pumpwirkung von selbst für die nötigen Dampfdrucke gesorgt wird. Zur Unterhaltung des Eisenspektrums über mehrere Stunden genügt jeweils eine Menge von etwa 5 g Eisen, das vor Beginn des Pumpens mit Hilfe eines Glasrohres von vorgeschriebener Länge durch den Schliff (Fig. 1 links) in die Rohrmitte gebracht wird.

[1] Siehe Anmerkung 1, S. 174.

[2] Leicht schmelzbare Metalle werden besser etwas näher an das Rohrende gebracht. Für manche Zwecke ist es auch empfehlenswert, das Metall in einem besonderen, in der Blickrichtung durchbohrten Graphitbehälter in das Rohr zu bringen.

Das Leuchten füllt den Rohrquerschnitt gleichmäßig aus. Es ist in etwa 4 bis 7 cm Entfernung von dem der Anode zugekehrten Rohrende am intensivsten[1]. Die Graphitblende (Fig. 3) dient, indem sie an eine bestimmte Stelle des Rohres gebracht wird, zur Abbildung eines genau definierten Rohrquerschnitts auf den Spalt des Spektralapparats. Fig. 4 gibt das Bild der Graphitblende auf dem Spalt des Spektralapparats wieder. Die mittlere kreisförmige Öffnung ist gleichmäßig vom leuchtenden Metalldampf erfüllt, wie die absolut gleichmäßige Helligkeit und Färbung[2] und das vollkommen gleichmäßige Aussehen der Spektrallinien bis zum Rande lehren.

Elektrische Verhältnisse. Was die elektrischen Verhältnisse betrifft, so scheint die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode, die mit einem zwischen Anode und Kathode (Fig. 2) liegenden Voltmeter gemessen wird, nur wenig abhängig zu sein von der Art des Gases oder Dampfes, in dem die Entladung übergeht. Ebenso übt eine seitliche Drehung der Anode oder eine Änderung der Lage oder des Querschnitts der Graphitblende keinen merklichen Einfluß aus[3]. Außer den Dimensionen des Heizrohres und der Entfernung der Anode von dem Rohrende, die als nicht unmittelbar interessierend nicht variiert wurden, also für die vorliegenden Versuche als konstant behandelt werden müssen, haben neben dem Vorschaltwiderstand nur der Druck und die Temperatur der Kathode merklichen Einfluß auf Potentiale und Stromstärke. Der Einfluß des Vorschaltwiderstands (bzw. der Betriebsspannung), der Temperatur und des Druckes auf Potential und Stromstärke wurden an der

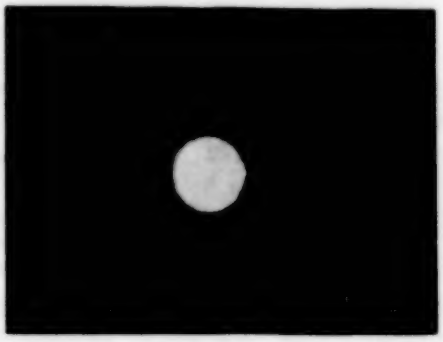


Fig. 4.

[1] Die Entladung dürfte ihrem Charakter nach dem Lichtbogen nahestehen. Bei geeignet gewählter Anodenanordnung, Druckhöhe und Spannung läßt sich, wie laufende Untersuchungen von Herrn Wüsser zeigen, auch eine geschichtete Entladung hervorrufen.

[2] Bei Entladungen in Fe-Dampf z. B. ist die kreisförmige Öffnung der Graphitblende, also der mittlere Teil der Fig. 4, gleichmäßig blau, während die beiden äußeren Ringe die der Temperatur der Blende entsprechende Farbe (rot bis rotgelb) zeigen.

[3] Engere oder tiefere Durchtrittsöffnung der Blende verändert in den Grenzen, in denen sie variiert wurde (3 bis 7 mm Durchmesser und 1 bis 7 mm Tiefe), die Spannung kaum, wohl aber wird durch kleinere Öffnung oder größere Tiefe das Anspringen der Entladung erschwert.

wohl zunächst wichtigsten Entladung im Fe-Dampf und, soweit im Interesse der Einfachheit nötig, in fließendem Argon untersucht.

Die Strom-Spannungscharakteristiken wurden durchweg bei konstantem Druck aufgenommen, und zwar bei dem Druck, bei dem die Änderung des Potentials mit dem Druck nur gering war (siehe S. 182 und 183); das hier in Frage kommende Gebiet liegt beim Minimum der Voltdruckkurve (Fig. 10 a und b). Da die Drucke nur innerhalb von $^1/_{100}$ mm schwankten, bedeutet das, wie Fig. 10 zeigt, daß sie als hinreichend konstant angesehen werden dürfen. Ebenso wurde die Temperatur konstant gehalten[1]. Unter diesen Voraussetzungen ist auch die Konstanz der mittleren freien Weglängen gesichert[2], wenn man von der eventuellen Überschußwärme im Gasraum (infolge der Entladung) absieht, was in Anbetracht dessen, daß die freien Weglängen bei den in Frage kommenden Drucken nicht mehr klein sind gegen den Rohrradius, und bei der verschwindenden Größe einer eventuellen Überschußwärme gegenüber der Rohrtemperatur statthaft erscheint.

Die Volt-Ampere-Kurven wurden aufgenommen, indem entweder der Vorschaltwiderstand oder mit Hilfe eines Potentialverteilers die Batteriespannung geändert wurde. Beide Methoden führten zu übereinstimmenden Resultaten. Die gewonnenen Kurven erwiesen sich auch unabhängig davon, ob von kleinen zu großen oder von großen zu kleinen Amperezahlen gegangen wurde. Der Vorschaltwiderstand wurde von 500 Ω abwärts, die Batteriespannung von 30 bis 110 Volt variiert, was Amperezahlen von 0,1 bis 23 Amp. entspricht. Höhere Amperezahlen, die praktisch nicht erforderlich sein dürften, wurden mit Rücksicht auf die Stromzuleitungen vermieden. Die Kurven waren, wenn man von unwesentlichen, durch nicht zu vermeidende Unterschiede in der Beschaffenheit der einzelnen Rohre bedingten Verschiedenheiten absieht, reproduzierbar. Auf einige Ausnahmefälle wird weiter unten eingegangen werden. Fig. 5 gibt vier typische Kurven für verschiedene Temperaturen wieder. In die Figuren ist nur ein Teil der beobachteten Punkte aufgenommen worden. Den verschiedenen Bezeichnungen der Punkte in den Figuren entsprechen verschiedene Beobachtungsreihen. Der am Mc Leod gemessene Druck beträgt bei allen Beobachtungen 0,055 mm Hg, der wahre Druck im leuchtenden Gasraum etwa das Zehnfache (siehe S. 182 u. 183).

---

[1] Für exaktere Untersuchungen wurde mit Rücksicht auf die Schwankungen im städtischen Stromnetz nachts gearbeitet. Die Schwankungen des Stromkreises blieben dann unterhalb der Ablesegenauigkeit (0,1 Amp.).

[2] Siehe A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.

Die drei unteren Kurven zeigen übereinstimmend von 2 Amp. ab (bis 23 Amp., d. h. soweit gemessen wurde) konstante Voltzahlen; die Schwankungen um den konstanten Wert betragen $^1/_{10}$ Volt. Die vierte Kurve (1820°) wurde nur so weit verfolgt, wie in der Figur angegeben ist. Die oben erwähnte größere Temperaturempfindlichkeit zeigt sich bei ihr in der größeren Streuung der beobachteten Werte. Die Entladung bei dieser Temperatur hat für die hier ins Auge gefaßten praktischen Zwecke nur sehr wenig Interesse, da sie nicht mehr sehr stabil ist und leicht aussetzt. Unterhalb 1750° C war bei 110 Volt Batteriespannung überhaupt keine Entladung mehr zu erhalten (siehe auch Fig. 9).

Abweichungen von der in Fig. 5 angegebenen Form zeigten sich öfters dann, wenn von großen zu kleinen Amperezahlen gegangen wurde,

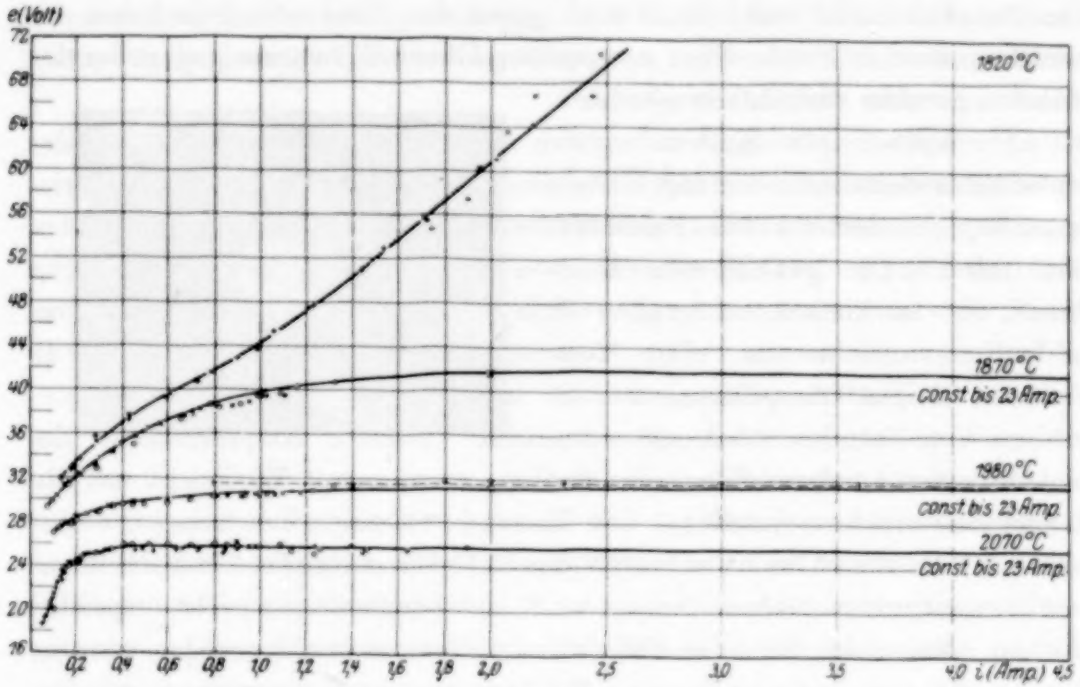


Fig. 5.

und zwar immer so, daß die Volt nicht nur von 23 bis 2, sondern bis 0,1 Amp. innerhalb von $^1/_{10}$ konstant blieben. Bei Steigerung der Amperezahl oder auch aus nicht ersichtlichen Gründen stellten sich in dem Gebiet zwischen 2 und 0,1 Amp. meist plötzlich die der Fig. 5 entsprechenden Werte wieder ein, und die Kurve zeigte dann weiterhin normalen Verlauf derart, daß sie bei etwa 1 bis 2 Amp. wieder den horizontalen Ast erreichte. Die Erscheinung erinnert an ähnliche Verhältnisse beim Lichtbogen und der Glimmentladung.

Um über die Art der Entladung etwas Näheres zu erfahren, wurden die Beobachtungen bei etwas anderen Drucken bis zu noch kleineren Amperezahlen ausgedehnt. In Fig. 6 ist eine solche Beobachtungsreihe wiedergegeben, die bis 0,04 Amp. reicht. Jetzt, wo Abszissen und Ordinaten gegenüber Fig. 5 vertauscht sind, sieht man sofort, daß die Kurve in ihrem Verlauf ganz der zuerst von Townsend[1] angegebenen, von Clelland[2], Wilson[3] und Richardson[4] für die teilweise selbständige Entladung gefundenen Kurve entspricht. Der Bereich des Sättigungsstroms ist, wie das bei künstlich geheizter Kathode öfters beobachtet wurde[5], nur schmal, ja er scheint teilweise ganz verschwunden zu sein. Die Kurven führen also zu dem Ergebnis, das schließlich erwartet werden konnte, daß es sich um eine Erscheinung vom Charakter einer teilweise selbständigen Entladung handelt. Sie nimmt bei höheren Temperaturen schon von sehr kleinen Amperezahlen an den Charakter der selbständigen Entladung an, während bei niederen Temperaturen zwar bereits Stoßionisation stattfindet, jedoch nicht in dem Maße, daß das Übergangsgebiet zwischen Sättigungsstrom und selbständiger Entladung überschritten wird.

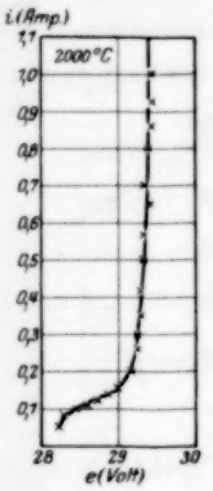


Fig. 6.

Teilweise anderen Verlauf zeigen die Kurven, wenn die Entladung in Argon brennt. Fig. 7, die eine diesbezügliche Charakteristik wiedergibt, zeigt ganz den Verlauf der selbständigen Entladung (Lichtbogen). Diese Kurvenform tritt in Argon immer dann auf, wenn das Graphitrohr noch nicht zu Entladungen in Metalldampf verwandt war, wenn also als Kathode die reine Graphitoberfläche dient. Die Art dieser Oberfläche scheint tatsächlich entscheidend zu sein dafür, ob die Charakteristik die Form der Fig. 5 oder der Fig. 7 annimmt. In dem Sinne spricht auch die Tatsache, daß auch in Eisen die Charakteristik die Form wie bei der selbständigen Entladung annahm, sobald das Eisen nicht ganz in die Mitte des Rohres gebracht wurde, so daß dessen mittlerer heißer Teil nicht mit der dicken Schicht einer festen Fe-C-Verbindung bedeckt war, die sich immer bald nach dem Schmelzen des

[1] J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) **1**, 198, 1901.
[2] Mac Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 296, 1901.
[3] H. A. Wilson, Phil. Trans. **202**, 243, 1903.
[4] O. W. Richardson, ebenda **207**, 8, 1906.
[5] Siehe den Artikel von H. Stücklen in dem von Geiger und Scheel herausgegebenen Handbuch der Physik XIV, 58. Berlin 1927.

Eisens ausbildet, sich ganz in den Graphit einfrißt und auch bei hoher Temperatur fest bleibt.

In der Rohrmitte, die als Glühkathode wirkt, haben wir also einmal (Fig. 5) als Oberfläche eine metallisch glänzende Fe-C-Verbindung, das andere Mal (Fig. 7) eine Graphitoberfläche. Die Ausbildung der Fe-C-Oberfläche erweist sich für die Reinheit des Spektrums insofern als sehr wichtig, als das Eisenspektrum, falls reines Eisen verwandt wird, abgesehen von wenig Ca, ganz frei von Verunreinigung ist, während bei Entladungen in Gasen mit Graphitoberfläche neben den im Gas enthaltenen Verunreinigungen[1] die zahlreichen Linien des im Graphit enthaltenen Ca, V und Ti angeregt werden. Durch Verwendung besonders reinen Graphits lassen sich die letzteren jedoch beseitigen. Das

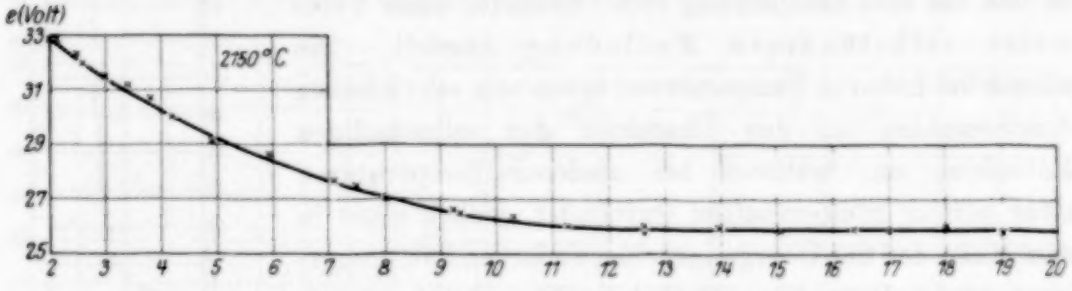


Fig. 7.

Spektrum zeigt dann bei Argon neben Cyan und C + H-Banden nur noch die stärksten Ca- und die Balmerlinien als Verunreinigung (siehe Fig. 8). Mit einem solchen Rohre aus besonders reinem Graphit wurde Fig. 7 gewonnen; gleichzeitig mit der Aufnahme der Fig. 8.

Die Abhängigkeit der Ampere von der Temperatur (bei konstantem Vorschaltwiderstand) ist aus Fig. 9 zu ersehen. Die Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die von Richardson für Gebiete der Sättigung gefundene. In Richtung der Ordinaten nähert sich die Kurve asymptotisch einem Werte von 1750 bis 1800° C; unterhalb 1750° wurde dementsprechend eine Entladung nicht erreicht. Die starke Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen unterhalb 1950° tritt aus der Figur klar hervor.

Die Volt-Temperaturkurve ergibt sich aus der Ampere-Temperaturkurve durch eine Spiegelung an der Abszissenachse, eine Parallelverschiebung in Richtung der Ordinaten und eine Dehnung zufolge der Gleichung

$$e = e_0 - i\,w \qquad (1)$$

[1] Das verwandte Argon enthielt Stickstoff und Wasserstoff. Der Lindegesellschaft in München sei für die Überlassung des Argons auch hier bestens gedankt.

(e_0 = Batteriespannung, i = Stromstärke, w = Vorschaltwiderstand), die die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes im Vorschaltwiderstand (samt Leitungsdrähten) ausdrückt. Die in Fig. 9 mit + bezeichneten Punkte sind gemessene Voltzahlen, sie fallen mit den aus der i—T-Kurve gemäß Gleichung (1) berechneten Punkten zusammen.

Im Hinblick auf den Betrieb der Entladung für spektroskopische Zwecke sei noch auf folgendes

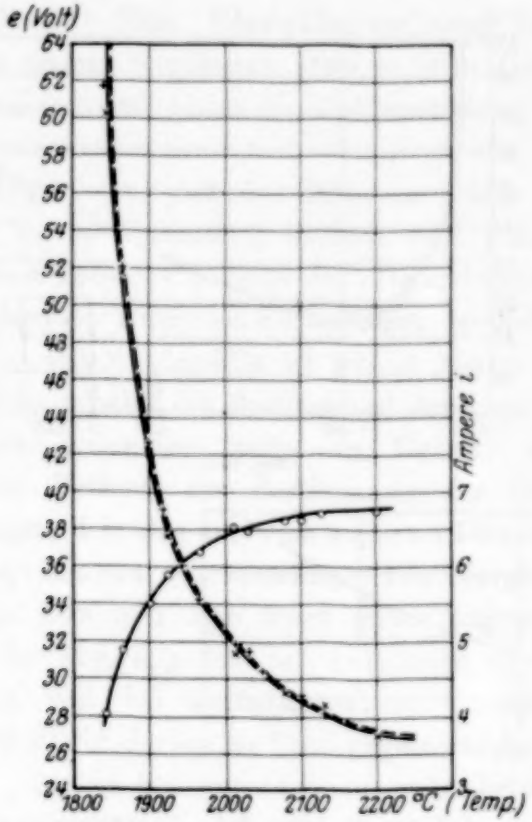


Fig. 9.

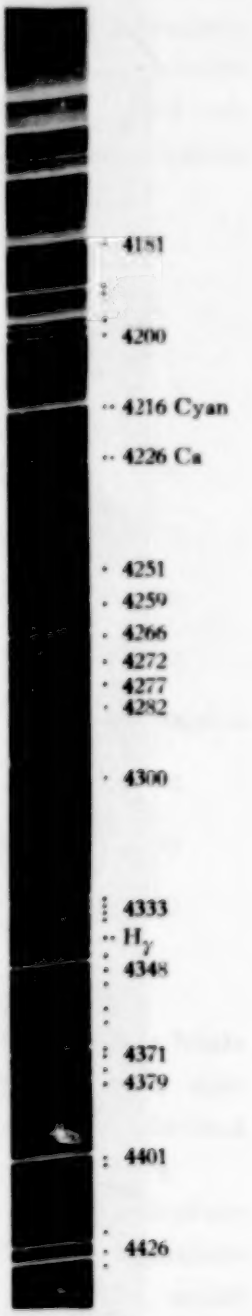


Fig. 8. Argon.

hingewiesen: Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode nähert sich (siehe Fig. 9) bei hohen Temperaturen asymptotisch einem Werte von 25 bis 26 Volt. Da sie diesen Wert bei 2000 bis 2100° schon fast erreicht hat und da hier auch die Temperaturempfindlichkeit der Potentialdifferenz schon recht gering ist, ist es bei Benutzung der Entladung zu spektroskopischen Zwecken ausreichend, bei dieser Temperatur zu arbeiten, die genügende Konstanz gewährleistet und die Rohre noch nicht stark angreift.

Druckverhältnisse. Bei den oben besprochenen Tatsachen wurden jeweils die am Mac Leod abgelesenen Drucke angegeben. Diese sind aber, soweit es sich um Metalldämpfe handelt, sicher nicht identisch mit dem im leuchtenden Rohrinnern bestehenden, da ja in der Rohrmitte andauernd Metall verdampft, um sich dann an den kälteren Rohrenden wieder zu kondensieren. Es ist demgemäß ein stetiger Druckabfall von der Rohrmitte nach den Rohrenden vorhanden, derart zwar, daß sobald einmal die Temperatur konstant gehalten wird, sich ein stationärer Zu-

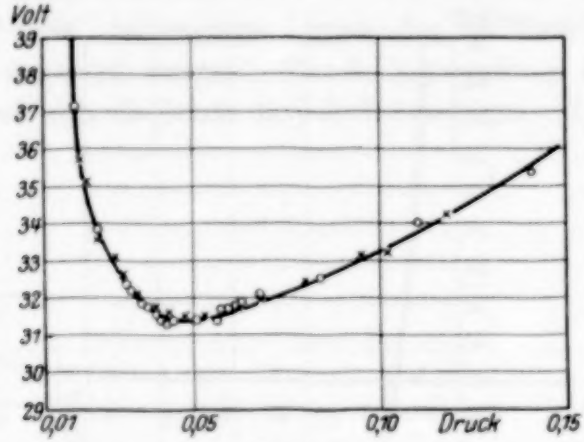


Fig. 10b.

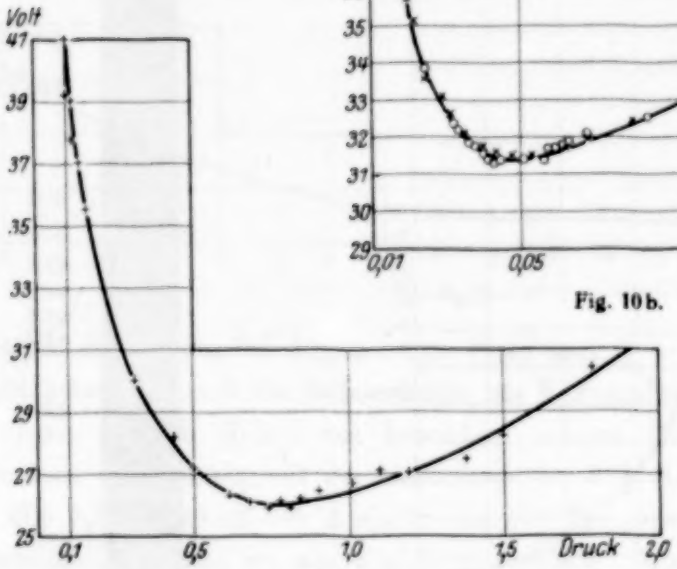


Fig. 10a.

stand ausbildet, der bei genügendem Fe-Vorrat, also nach frischer Füllung, sich über eine längere Zeit unverändert erhält. An den Rohrenden herrscht dabei wohl immer bereits der am McLeod abgelesene Druck.

Für manche Anwendungsmöglichkeiten der Lichtquelle (z. B. Druckverbreiterung, Druckverschiebung) erscheint nun aber die Kenntnis des wahren Druckes im leuchtenden Gasraum von wesentlicher Bedeutung. Seine Bestimmung ermöglicht, wie gleich skizziert werden soll, wahrscheinlich die (auch im Interesse der Theorie der Entladung interessierende) Untersuchung der Druckabhängigkeit der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode bzw. der nach Gleichung (1) damit verknüpften Entladungsstromstärke.

Die in Frage stehende Druckabhängigkeit wurde zunächst an der Entladung in reinem, strömendem Gas untersucht, bei welcher der am Mc Leod abgelesene Druck mit dem im Rohrinnern bestehenden identisch ist. Fig. 10a gibt das Potentialgefälle in Abhängigkeit vom Druck bei einer Entladung in Argon wieder. Die Kurve zeigt bei 0,7 bis 0,9 mm Hg ein flaches Minimum, um dann nach Seite kleinerer Drucke sehr schnell anzusteigen[1]. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die freien Weglängen etwa in dem Gebiet zwischen 0,1 und 1 mm die Größenordnung des Rohrdurchmessers erreichen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß das Minimum (oder das Gebiet, wo die Entladung unstabil wird?) durch eben diese Tatsache bedingt ist. Da andererseits der Verlauf der Kurve bei Entladungen der Metalldämpfe qualitativ derselbe ist wie in reinem Gas (Fig. 10b), scheint die Bestimmung der Lage des Minimums (oder des unstabilen Gebiets) eine geeignete Methode zur Bestimmung der freien Weglängen, d. h. also auch des wahren Druckes im Rohrinnern, darzustellen. Ein Vergleich von Fig. 10a und 10b führt unter Zugrundelegung der eben angedeuteten Annahmen zu dem Ergebnis, daß bei Entladungen im Fe-Dampf bei etwa 2100° der am Mc Leod abgelesene Druck etwa $^1/_{10}$ des im Rohrinnern bestehenden beträgt. Eine eingehendere Verfolgung dieses Weges zur Ermittlung der Metalldrucke wird im hiesigen Institut in Angriff genommen werden.

Bei den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen wurde, soweit es sich um Konstanthaltung des Druckes handelte, durchweg im Gebiet des Minimums der p—e-Kurve gearbeitet,

[1] Weiter als bis 0,1 mm ließ sich die Kurve infolge der bei so kleinen Drucken einsetzenden Instabilität der Entladung nicht verfolgen.

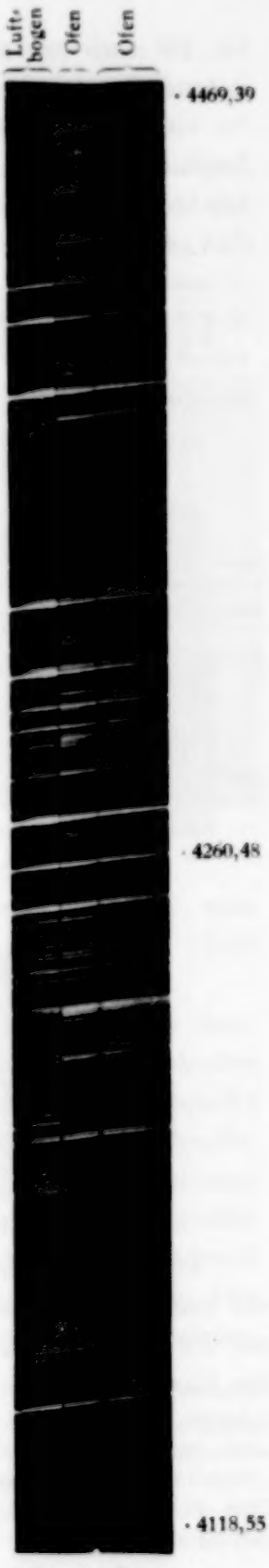


Fig. 11. Eisen.

bei Fe also bei McLeod-Drucken von 0,04 bis 0,08 mm, was einem wahren Drucke von 0,6 bis 1,0 mm entsprechen dürfte.

Aussehen der Spektra. In Fig. 8 ist bereits ein Stück des Argonspektrums wiedergegeben. Es enthält, wie bereits gesagt, außer den dem Ar entstammenden Verunreinigungen nur noch die stärksten Ca-Linien (aus dem Graphit).

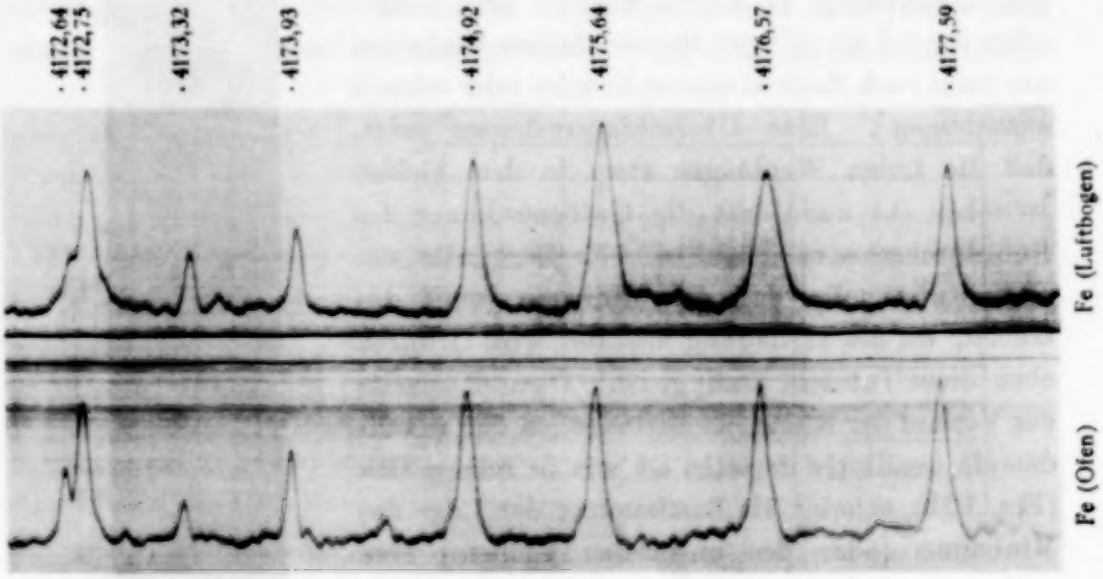
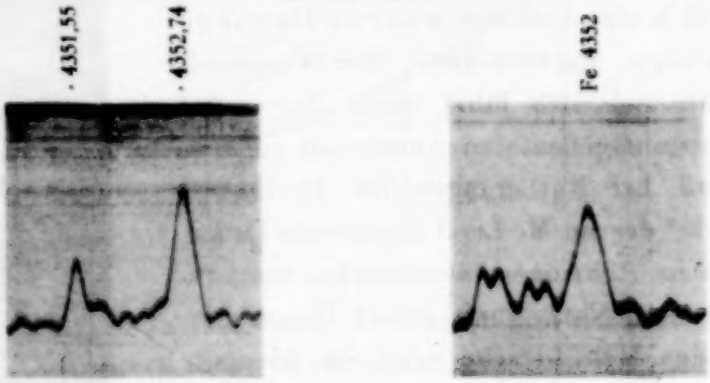


Fig. 12.



a Fig. 13. b

Fig. 11 gibt eine Aufnahme des Fe-Spektrums im Blauen, ebenfalls mit dem großen Prismenapparat, wieder. An fremden Linien treten hier nur die stärksten Ca-, Mn- und Cr-Linien auf, die von Verunreinigungen des Eisens herrühren [1]. Reines I.-G.-Eisen liefert ein absolut sauberes Spektrum.

[1] Wenn Ofen- und Bogenaufnahmen gleichzeitig gemacht wurden, wurde im Ofen Eisen von derselben Stange verwandt, die die Lampenelektroden lieferte (Atlasstahl).

Die Schärfe der Linien ist, wie Fig. 8, 11 und besonders Fig. 15 (großes Gitter in zweiter Ordnung, Dispersion 0,68 Å.-E./mm) und Fig. 12, das Photogramm[1] einer Gitteraufnahme, zeigen, wesentlich besser als im Pfundbogen und wohl auch im Vakuumbogen. Die Linien sind in ihrer ganzen Länge von vollkommen gleichmäßigem Aussehen. Selbstumkehr tritt nirgends — selbst in dem Gebiet unterhalb 4000 Å.-E. nicht — auf. Die Schärfe der Linien garantiert eine Meßgenauigkeit, die die der Bogenaufnahmen weit übertrifft. Vermessung der Platten mit einem von Töpfer konstruierten Meßapparat zeigt, daß der mittlere Einstellfehler bei den Ofenaufnahmen etwa fünf- bis zehnmal kleiner ist als bei solchen mit dem Pfundbogen, so daß die Meßgenauigkeit die tausendstel Ångströmeinheiten sicher überschreitet[2]. Unscharfe Linien treten in den Ofenaufnahmen überhaupt nicht auf. Als Beispiel sind in Fig. 12 vier Linien des Eisenspektrums zwischen 4177 und 4174 Å.-E. wiedergegeben, die, obwohl im Bogen ganz verschieden scharf, im Ofen gleichmäßig scharf erscheinen (siehe besonders die Linie 4176,57 Å.-E., die im Bogen total unscharf erscheint).

a Fig. 14. b

Auf die verschiedene Intensitätsverteilung wird weiter unten eingegangen werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die beiden Linien 4177,59 und 4174,92 Å.-E., die im Luftbogen das gleiche Aussehen zeigen, zum gleichen Multiplett gehören, während die übrigen Linien noch nicht eingeordnet sind.

Von den über eine Neubestimmung der Wellenlängen, mit der demnächst begonnen werden soll, hinausgehenden Anwendungsmöglichkeiten sei zunächst an zwei Beispielen gezeigt, inwieweit sich die Lichtquelle zur Untersuchung von Druckverbreiterungen an Linien schwer schmelzbarer Metalldämpfe in Gebieten kleiner Drucke (siehe auch Einleitung) eignet. Fig. 13a gibt eine Eisenlinie bei 0,06 mm Hg, Fig. 13b dieselbe Eisenlinie beim gleichen Fe-Dampfdruck + 20 mm Fremdgasdruck (Argon) wieder. Die Verbreiterung springt sofort in die Augen. Fig. 14a und b gibt eine Vanadiumlinie unter denselben Bedingungen wieder.

[1] Die horizontalen Striche in den Photogrammen, die von Verunreinigungen auf der Zylinderlinse des Mikrophotometers herrühren, dürften nicht weiter stören. Eine mit Neufokussierung der Linse verbundene Reinigung mußte infolge der durch den Wegzug des Verfassers bedingten Kürze der zum Abschluß der Untersuchung zur Verfügung stehenden Zeit unterbleiben.

[2] Bezüglich des Pfundbogens siehe Kleinwerfers l. c.

Tabelle 2.

1	1a	2	2a	3
		I 4531,155 $\overline{F}_4^1 - Z_4^2$		
		II 4528,624 $\bar{p}_3 - \overline{d}_4^3$		
		II 4494,571 $\bar{p}_2 - \overline{d}_3^3$		
Ia 4489,744 $d_0^1 - g_1$				
		I 4482,262 $\bar{p} - \overline{d}_2^3$		
Ia 4482,176 $d_1^1 - g_2$				
	I 4466,557 $d_1^1 - g_0$			
I 4461,658 $d_2^1 - g_3$				
		II 4459,128 $\bar{p}_3 - \overline{d}_3^3$		II 4447,727 $\bar{p}_1 - \bar{d}_1^3$
Ia 4435,154 $d_2^1 - g_4$				III 4442,349 $\bar{p}_2 - \bar{d}_2^3$
				II 4430,622 $\bar{p}_1 - \bar{d}_0^3$
I 4427,313 $d_3^1 - g_1$				
		II 4415,127 $\overline{F}_2^1 - \bar{g}_3^1$		
				III 4408,420 $\bar{p}_2 - \bar{d}_1^3$
		III 4407,716 $\bar{p}_2 - \overline{d}_2^3$		
			II 4404,752 $\overline{F}_3^1 - \bar{g}_4^1$	
Ia 4389,251 $d_3^1 - g_2$				
			II 4383,548 $\overline{F}_4^1 - \bar{g}_5^1$	
I 4375,934 $d_4^1 - g_5$				
		IIIa 4367,910 $\overline{F}_2^1 - \bar{g}_2^1$		
		III 4352,740 $\bar{p}_1 - s_2$		
	Ia 4347,239 $d_4^1 - g_4$			
				II 4337,052 $\overline{F}_3^1 - \bar{g}_3^1$
			II 4325,770 $\overline{F}_2^1 - \overline{G}_3^1$	
		III 4315,090 $\bar{p}_2 - \bar{s}_2$		
				II 4307,910 $\overline{F}_3^1 - \bar{g}_4^1$
				III 4299,254 $\bar{\delta}_4 - \delta_5$
		II 4294,132 $\overline{F}_4^1 - \bar{g}_4^1$		
	Ia 4291,472 $\overline{F}_3^1 - \bar{g}_2^1$			
		III 4282,408 $\bar{p}_3 - \bar{s}_2$		
				II 4271,764 $\overline{F}_4 - G_5^1$
				III 4271,171 $\bar{\delta}_3 - \delta_4$
				III 4260,489 $\bar{\delta}_5 - \delta_5$
Ia 4258,322 $d_2^1 - \pi_3$				
			II 4250,791 $\overline{F}_3^1 - \overline{G}_5^1$	
				III 4250,134 $\bar{\delta}_2 - \delta_2$
	I 4239,846 $f_3^1 - F_4^0$			
			III 4235,953 $\bar{\delta}_4 - \delta_4$	

				I	4239,846	$\bar{f}_3^1 - F_4^0$				III	4250,134	$\bar{\delta}_2 - \delta_2$
								III	4235,953	$\bar{\delta}_4 - \delta_4$		
											III	4233,614	$\bar{\delta}_1 - \delta_2$
Ia	4232,724	$d_1^1 - \pi_2$										
						III	4222,225	$\bar{\delta}_3 - \delta_3$				
I	4216,185	$d_4^1 - \pi_4$										
						III	4210,362	$\bar{\delta}_1 - \delta_1$				
Ia	4206,703	$d_3^1 - \pi_3$										
						I	4202,032	$\bar{F}_4^1 - \bar{G}_4^1$				
				Ia	4199,99	$d_2^1 - \pi_2$						
						III	4198,314	$\bar{\delta}_5 - \delta_4$				
										III	4191,446	$\bar{\delta}_2 - \delta_1$
						III	4187,812	$\bar{\delta}_4 - \delta_3$				
						III	4187,052	$\bar{\delta}_3 - \delta_2$				
IIa	4177,598	$\bar{f}_4^1 - F_4^0$										
IIa	4174,917	$f_4 - \bar{D}_3^0$										
IIa	4173,925	$\bar{f}_2^1 - \bar{D}_1^0$										
IIa	4172,748	$\bar{f}_3^1 - \bar{D}_2^0$										
IIa	4152,176	$\bar{f}_3^1 - F_3^0$										
											III	4147,675	$\bar{F}_4^1 - \bar{G}_3^1$
				I	4143,874	$\bar{F}_3^1 - F_4^1$						
IIa	4139,934	$\bar{f}_2^1 - F_2^0$										
	4134,343	$d_4^1 - \pi_3$										
						II	4132,064	$\bar{F}_2^1 - F_3^1$				
IIa	4100,745	$\bar{f}_5^1 - F^0$										
	4092,512	$f_4^1 - F_1^0$										
						II	4071,748	$\bar{F}_2^1 - F_2^1$				
				III	4064,46	$\bar{F}_3^1 - p_2^2$						
						II	4063,604	$\bar{F}_3^1 - F_3^1$				
						II	4045,822	$\bar{F}_4^1 - F_4^1$				
	4032,636	$\bar{F}_4^1 - p_3^2$										
						IV	4030,194	$\bar{p}_2 - p_3^3$				
						III	4009,718	$\bar{p}_1 - p_2^2$				
						II	4005,250	$\bar{F}_3^1 - F_2^1$				
						III	4001,667	$\bar{p}_3 - p_3^3$				

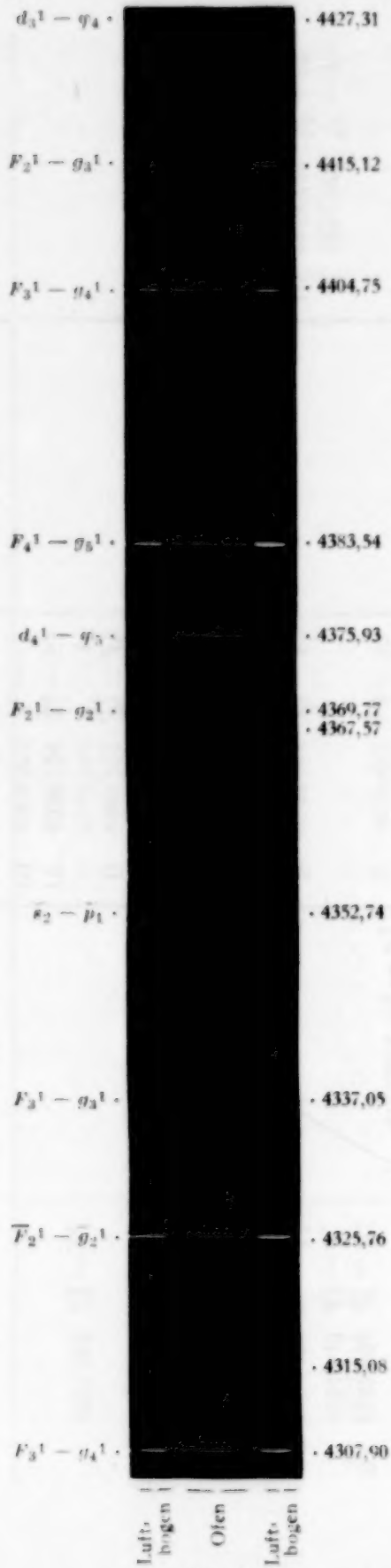


Fig. 15.

Auch hier ist eine starke Verbreiterung ohne weiteres erkennbar. Quantitative Untersuchungen über Halbwertsbreiten bei verschiedenen Drucken werden zurzeit im hiesigen Institut vorbereitet.

Als zweites sei darauf hingewiesen, daß die Abweichungen in der Intensitätsverteilung im Ofenspektrum gegenüber dem Bogenspektrum zur Auffindung neuer Multipletts sowie zur Auffindung von Serienbeziehungen in den komplizierten Spektren wertvolle Dienste zu leisten geeignet erscheinen. Das Ofenspektrum ist nämlich zwar im wesentlichen identisch mit dem Bogenspektrum, doch zeigen sich eine Reihe charakteristischer Abweichungen in der Intensität der einzelnen Linien, wie recht instruktiv an der Gruppe zwischen 4177 und 4174 Å.-E. in Fig. 12 zu ersehen ist. Eine Durchsicht des Spektrums zwischen 4500 und 4000 Å.-E. wurde nun in der Art vorgenommen, daß auf dieselbe Platte zwischen zwei Luftbogenaufnahmen eine Ofenaufnahme gebracht wurde. Die Linien ließen sich dann in drei Klassen einordnen, von denen Klasse 1 solche Linien bezeichnet, die im Ofen stärker sind als im Luftbogen. Klasse 2 solche, die im Ofen und Lichtbogen gleich stark sind, und schließlich Klasse 3 solche, die im Luftbogen stärker sind. Die Einordnung läßt sich im allgemeinen, wie Fig. 15 zeigen dürfte, recht mühelos durchführen. Bei schwächeren oder im Luftbogen unscharfen bzw. selbstumgekehrten Linien war jedoch manchmal die eindeutige Entscheidung nicht möglich. Es wurden für solche Linien, von

denen sich nicht bestimmt entscheiden ließ, in welche von zwei Klassen sie einzuordnen seien, die Zwischenklassen 1a und 2a geschaffen.

Um die diesen Klassen zukommende Bedeutung erkennen zu lassen, sind in Tabelle 2 die Linien des untersuchten Gebiets, die von Laporte und anderen[1] in Multipletts eingeordnet sind, ausgewählt. Der Kopf der Tabelle gibt die oben definierte Klassenbezeichnung an. Links von den einzelnen Linien ist jeweils die Kingsche Temperaturklasse, rechts die (Laportesche)[2] Termbezeichnung angegeben. Aus der Tabelle ist zunächst ersichtlich, daß Linien desselben Multipletts stets in derselben Klasse sind, eine Tatsache, deren Einführung gefordert werden muß, wenn den Klassen eine reale Bedeutung zukommen soll[3]. Des weiteren zeigt sich, daß in Klasse 1 nur Interkombinationslinien auftreten, und zwar sind es gerade die Interkombinationen zwischen Quintett- und Septettsystem, die im Ofen recht stark werden (Fig. 15), während Laporte aus ihrem Verhalten im Luftbogen auf eine geringere Verwandtschaft zwischen Septett- und Quintett- als zwischen Triplett- und Quintettsystem schließen zu können geglaubt hatte[4].

Eine Diskussion der anderen Spektralgegenden sowie der bereits untersuchten, von Laporte nicht eingeordneten Linien hofft Verfasser gemeinsam mit Herrn Wurm bald mitteilen zu können.

Herrn stud. Fuchs und besonders Frl. Gertrud Schröder sei für ihre wertvolle Hilfe bei den Experimenten gedankt.

Potsdam und Königsberg, im April 1927.

[1] Siehe O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924; **26**, 1, 1924.

[2] Große lateinische Buchstaben für das Triplett-, kleine für das Quintett- und griechische für das Septettsystem.

[3] Beim Cu-Spektrum verhalten sich einzelne Linien insofern anomal, als sie im Ofen bedeutend schwächer erscheinen als im Luftbogen. Von denselben Linien gibt Wolfsohn an (l. c.), daß sie auch im Vakuumbogen sehr schwach seien. Es handelt sich durchweg um Linien, die nach der Einordnung von Sommer (ZS. f. Phys. **39**, 711, 1926; Shenstone, Phys. Rev. **27**, 511, 1926) als Kombination zwischen einem F- oder P-Term mit einem D-Term anzusehen sein sollen. Da jedoch die Terme D_1, D_2 und D_4 ein solches Verhalten nicht zeigen, erscheint es wohl nötig, die Einordnung daraufhin noch einmal zu kontrollieren.

[4] Daß in Tabelle 2 in Klasse 1 nur Linien niederer Temperaturklassen auftreten, hängt damit zusammen, daß nur diese eingeordnet sind. Von den nicht eingeordneten erscheinen sehr viele der höheren Kingschen Klassen, vor allem der Klasse 4, in unserer Klasse 1.

Über die numerische Bestimmung der Mittelwerte zwischen Ortho- und Paratermen von He und Li^+ bei Berücksichtigung des Polarisationsgliedes in der quantenmechanischen Störungstheorie.

Von **Y. Sugiura**, z. Z. in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Mai 1927.)

In der vorliegenden Arbeit wird das Zentralfeld für das äußere Elektron von He und Li^+ ermittelt. Dabei wird die adiabatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt. Die numerische Bestimmung des Mittelwertes zwischen Ortho- und Paraterm (S und P) wird durch rationelle Lösung der Schrödingerschen Gleichung für dieses Zentralfeld durchgeführt, außerdem wird der Abstand ($\Delta\nu_{2p}$ cm^{-1}) zwischen den äußersten Komponenten der Feinstrukturlinien berechnet.

Einleitung. Wenn man nach der Quantenmechanik die Wechselwirkung der Elektronen in Mehrkörperproblemen behandeln will, so muß man nach Heisenberg[1] die zwei eigentlich verschiedenen Störungen in Betracht ziehen: die „adiabatische" Störung und den „Resonanzeffekt". Unter der adiabatischen Störung verstehen wir z. B. bei den Atomsystemen mit zwei Elektronen den zeitlichen Mittelwert der Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen. Die Berechnung dieser adiabatischen Störung gibt in erster Näherung den Mittelwert zwischen Ortho- und Paraterm. Unter dem Resonanzphänomen verstehen wir eine Art periodisches „Platztauschen" der beiden Elektronen, wenn man überhaupt diesen Effekt in dem modellmäßigen Bild der klassischen Mechanik beschreiben will. Für Atomsysteme mit zwei Elektronen gibt dieser Resonanzeffekt die Aufspaltung in Ortho- und Parasystem.

Bei den Atomsystemen mit zwei Elektronen hat Heisenberg in erster Näherung für die adiabatische Störung und den Resonanzeffekt die Mitte und die Differenz zwischen Ortho- und Paraterm berechnet. Diese erste Näherung ist aber schon für die P-Terme recht ungenau, für die S-Terme versagt sie ganz. Waller[2] wendet sein Ergebnis für den Starkeffekt zweiter Ordnung auf die Atomsysteme mit zwei Elektronen an. Diese Rechnung gibt das adiabatische Polarisationsglied in der Störung, wenn das eine Elektron sich in großem Abstand vom Kern befindet. Unsöld[3] berechnet die Rydbergkorrektion der Spektra der Atome mit sehr großer Kernladung.

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927.
[2] I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.
[3] A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

Eine exakte Berechnung des von dem Resonanzeffekt herrührenden Beitrages zweiter Ordnung wäre sehr mühsam. Ich habe mich hier daher mit einer Durchrechnung der adiabatischen Wechselwirkung bis zur zweiten Ordnung begnügt, und ich will damit die Mittelwerte (*S*- und *P*-Terme) zwichen Ortho- und Paratermen und den Abstand ($\Delta \nu_{2p}\,\mathrm{cm}^{-1}$) zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes von He und Li^+ berechnen.

Der Gedanke der Störungsrechnung ist folgender: Die Bewegung des äußeren Elektrons ist sehr langsam im Vergleich mit der des inneren. Es ist deshalb in erster Näherung für die Bewegung des inneren Elektrons erlaubt, das äußere Elektron als ruhend anzunehmen. In diesem Falle können wir nach der quantenmechanischen Störungstheorie die Gesamtenergie des inneren Elektrons oder den „adiabatischen" Anteil der Wechselwirkungsenergie ableiten. Diese Energie kann dann aufgefaßt werden als Zusatzglied in der potentiellen Energie für das äußere Elektron, d. h. als Maß für die Abweichung der „effektiven" Kernladung vom Coulombfeld. Bilden wir also in solcher Weise ein Zentralfeld für das äußere Elektron, so läßt sich die numerische Bestimmung des Mittelwertes zwischen Ortho- und Paraterm durch rationelle Lösung der Schrödingerschen Gleichung für dieses Zentralfeld durchführen.

§ 1. Das Zentralfeld des Atoms mit zwei Elektronen bei Berücksichtigung des Polarisationsgliedes erster Näherung.

Setzen wir voraus, daß das innere Elektron (Index 1) sich in dem Grundzustand (1 *S*) und das äußere (Index 2) in irgend einem Punkt (r_2, Θ_2, φ_2) befindet, dann können wir zur Berechnung des Grundzustandes des inneren Elektrons die quantenmechanische Störungstheorie benutzen, wobei die Störungsfunktion die gegenseitige potentielle Energie $\frac{e^2}{r_{12}}$ der beiden Elektronen ist. Von Resonanzphänomen wird grundsätzlich abgesehen.

Entwickeln wir zunächst die Gesamtenergie E_i^* des i-Zustandes des gestörten Systems nach λ (Störungsparameter),

$$E_i^* = E_{i0} + \lambda E_{i1} + \lambda^2 E_{i2} + \dots,$$

so kann man nach der quantenmechanischen Störungstheorie die Glieder E_{i1}, E_{i2} ... durch die Eigenwerte E und die normierten Eigenfunktionen u des ungestörten Systems darstellen:

$$E_i^* = E_{i0} - \lambda \int \frac{e^2}{r_{12}} u_i^2 \, d\Omega_1 + \lambda^2 \sum_k{}' \frac{\left(\int \frac{e^2}{r_{12}} u_i u_k \, d\Omega_1 \right)^2}{E_i - E_k} + \cdots \quad (1)$$

wobei $\sum'$ bedeutet, daß das Glied $i = k$ fortzubleiben hat. Wenn wir die Polarkoordinaten des inneren Elektrons 1 mit r_1, Θ_1, φ_1, die des äußeren 2 mit r_2, Θ_2, φ_2 bezeichnen, so lautet der Abstand zwischen beiden Elektronen

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1 r_2 \{\cos\Theta_1 \cos\Theta_2 + \sin\Theta_1 \sin\Theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\}$$

und das Raumelement

$$d\,\Omega_1 = r_1^2 \sin\Theta_1\, d\,r_1\, d\,\Theta_1\, d\,\varphi_1.$$

Nach der Annahme, daß das Elektron 1 sich in dem Normalzustand befindet, ergibt sich für seine Eigenfunktion im ungestörten Falle

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z r_1}{a_0}},$$

wo $a_0 = \dfrac{h^2}{4\,\pi^2\, m\, e^2}$. Eine Eigenfunktion u_k gehört entweder zu einem diskreten oder kontinuierlichen Zustand k. Das zweite Glied $E_{i\,1}$ in (1) dann läßt sich elementar ausführen:

$$\lambda \int \frac{e^2}{r_{12}} u_i^2\, d\,\Omega_1 = \lambda\, e^2 \left\{\frac{1}{r_2} - \left(\frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_0}\right) e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2}\right\}. \qquad (2)$$

Zur Berechnung des dritten Gliedes $E_{i\,2}$, d. h. des Polarisationsgliedes, versuchen wir zunächst eine grobe Näherungsrechnung. Wenn nur der von den diskreten Eigenwerten E_k herrührende Beitrag in dem Polarisationsglied allein in Betracht zu ziehen wäre, so ergäbe sich

$$E_i - E_k = -(h\,\nu) = -R\,h\,Z^2\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2,\ 3 \ldots \infty$$

d. h. $\frac{3}{4}\,R\,h\,Z^2 < (h\,\nu) < R\,h\,Z^2$. In diesem Falle läge es nahe, in erster Näherung $h\,\nu$ konstant zu setzen und als Faktor aus dem Summenzeichen herauszunehmen; dann ist nämlich die Summe dieses Polarisationsgliedes leicht berechenbar. Freilich zeigt sich später, daß in Wirklichkeit der kontinuierliche Teil der Spektren, besonders für kleine Werte von r_2 eine große Rolle spielt, so daß die eben versuchte Näherung in keiner Weise ausreicht. Trotzdem sei sie hier, als Beispiel für eine sonst vielfach nützliche Methode, durchgeführt. Es ergibt sich dann nach den Regeln der Matrizenmultiplikation:

$$-\frac{\lambda^2 e^4}{(h\,\nu)} \sum_k{}' \left(\int \frac{1}{r_{12}} u_i u_k\, d\,\Omega_1\right)^2 = -\frac{\lambda^2 e^4}{(h\,\nu)} \left\{\int \left(\frac{1}{r_{12}}\right)^2 u_i^2\, d\,\Omega_1 - \left(\int \frac{1}{r_{12}} u_i^2\, d\,\Omega_1\right)^2\right\}, \qquad (3)$$

wobei das erste Glied aus $\sum\limits_k \left(\int \dfrac{1}{r_{12}} u_i u_k\, d\,\Omega_1\right)^2$ und das zweite aus $\sum\limits_k - \sum\limits_k{}'$ kommt.

Das Integral $\int \frac{u_i^2}{r_{12}^2}\, d\Omega_1$ läßt sich mit Hilfe des Integrallogarithmus[1]

$$Ei(-x) = \int_{\infty}^{x} \frac{e^{-u}}{u}\, du$$

auswerten und wird:

$$\int \frac{u_i^2}{r_{12}^2}\, d\Omega_1 = \frac{Z}{2a_0 r_2}\Big[\Big(1+\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} Ei\Big(\frac{2Zr_2}{a_0}\Big) - \Big(1-\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)e^{\frac{2Zr_2}{a_0}} Ei\Big(-\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)\Big]. \quad (4)$$

Aus (2), (3) und (4) folgt schließlich, daß das Polarisationsglied (3) in der ersten Näherung $(h\nu) \approx$ konstant die folgende Form hat:

$$-\frac{\lambda^2 e^4}{(h\nu) r_2^2}\Big[-1+e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}}\Big\{2\Big(1+\frac{Zr_2}{a_0}\Big)+\frac{Zr_2}{2a_0}\Big(1+\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)Ei\Big(\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)\Big\} - e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}}\frac{Zr_2}{2a_0}\Big(1-\frac{2Zr_2}{a_0}\Big)Ei\Big(-\frac{2Zr_2}{a_0}\Big) - e^{-\frac{4Zr_2}{a_0}}\Big(1+\frac{Zr_2}{a_0}\Big)^2\Big]. \quad (5)$$

Wir können dann zur Bildung des Zentralfeldes mit Hilfe von (1), (2) und (5) übergehen. (2) bedeutet die zeitliche Mittelenergie $\overline{\frac{e^2}{r_{12}}}$ über 1 S-Bahn, d. h. die auf einer der Schrödingerschen Dichtefunktion entsprechenden Raumladung (Gesamtladung $= e u_i^2$) beruhende potentielle Energie, (5) die der „Polarisationswirkung" entsprechende Energie $\frac{1}{(h\nu)}\Big\{\overline{\Big(\frac{e^2}{r_{12}}\Big)^2}-\Big(\overline{\frac{e^2}{r_{12}}}\Big)^2\Big\}$ [Vgl. (3)], die im induzierten elektrischen Moment des Atomrumpfes (Kern + inneres Elektron) ihren Grund hat. Wir erhalten also für die gesamte potentielle Energie am Punkte des äußeren Elektrons aus (1), (2) und (5) mit $H_{0\,\mathrm{pot}} = -\frac{Ze^2}{r_2}$:

$$H^*_{\mathrm{pot}} = H_{0\,\mathrm{pot}} + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2$$
$$= -\frac{2Rh}{\varrho^2}\Big[Z\varrho + \lambda\varrho\{-1+(1+Z\varrho)e^{-2Z\varrho}\} + \lambda^2\frac{2Rh}{(h\nu)}\Big\{-1+e^{-2Z\varrho}\Big(2(1+Z\varrho)+\frac{Z\varrho}{2}(1+2Z\varrho)Ei(2Z\varrho)\Big) - e^{2Z\varrho}\frac{Z\varrho}{2}(1-2Z\varrho)Ei(-2Z\varrho) - e^{-4Z\varrho}(1+Z\varrho)^2\Big\}\Big], \quad (6)$$

wo $\varrho = \frac{r_2}{a_0}$ (Vgl. $\widetilde{Q} = -\frac{\varrho^2}{2Rh} H^*_{\mathrm{pot}}$ in Fig. 1).

[1] E. Jancke und F. Emde, Funktionentafeln, S. 19.

Wir wollen jetzt die abgeleitete potentielle Energie in den beiden Grenzfällen untersuchen: in sehr großem und sehr kleinem Abstand vom Kern. In dem Falle, wo $\varrho \to \infty$, läßt sich der Integrallogarithmus in eine Reihe

$$Ei(x) = \frac{e^x}{x}\left(1 + \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} + \cdots\right) \qquad x > 17$$

entwickeln. Die potentielle Energie aus (6) hat also die Form:

$$H^*_{\text{pot}} = -\frac{2Rh}{\varrho^2}\left[(Z-\lambda)\varrho + \lambda^2 \frac{Rh}{(h\nu)}\left\{\frac{2!+3!}{(2Z\varrho)^2} + \frac{4!+5!}{(2Z\varrho)^4} + \cdots\right\}\right]$$

$$= -\frac{(Z-\lambda)e^2}{r_2} - \lambda^2 \frac{2Rha_0^3}{Z^2(h\nu)}\frac{e^2}{r_2^4} - \cdots \tag{7}$$

Wenn wir das Polarisationsglied in (7) mit der Wallerschen Formel[1] $-\frac{\alpha}{2}\frac{e^2}{r_2^4}$ für den Starkeffekt zweiter Ordnung identifizieren,

$$\frac{2Rha_0^3}{Z^2(h\nu)} = \frac{\alpha}{2} = \frac{9h^6}{4(2\pi)^6 m^3 e^6 Z^4} = \frac{9a_0^3}{4Z^4},$$

so wird

$$(h\nu) = \frac{8}{9}RhZ^2, \tag{8}$$

hier ergibt sich also eine gute Übereinstimmung mit der benutzten Annahme $RhZ^2 > (h\nu) > \frac{3}{4}RhZ^2$.

In dem Falle wo $\varrho \to 0$ können wir die Entwicklung

$$Ei(x) = C + \frac{1}{2}\log x^2 + x + \frac{1}{2}\frac{x^2}{2!} + \frac{1}{3}\frac{x^3}{3!} + \cdots \qquad x < 17$$

benutzen, wo C die Eulersche Konstante bedeutet. Die potentielle Energie ist aus (6) dann durch

$$H^*_{\text{pot}} = -\frac{2Rh}{\varrho^2}\left[(Z-\lambda)\varrho + \lambda\varrho(1+Z\varrho)e^{-2Z\varrho} + \lambda^2\frac{Rh}{(h\nu)}\left\{\frac{(2Z\varrho)^2}{2} - \frac{(2Z\varrho)^3}{3}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{3}\left(C - \frac{4}{3} + \log(2Z\varrho)\right)(2Z\varrho)^4 \cdots\right\}\right]$$

$$= -\frac{Ze^2}{r_2} + \lambda 2RhZ - \lambda^2\frac{4R^2h^2Z^2}{(h\nu)}\cdots \tag{9}$$

gegeben. Wenn das Elektron 2 mit dem Kern zusammentrifft, dann wird das betrachtete Atomsystem wasserstoffähnlich mit der Kernladung

[1] I. Waller, l. c.

$(Z-\lambda)e$, und für die gesamte Energie des Normalzustandes (Hauptquantenzahl $n=1$) ergibt sich

$$-Rh(Z-\lambda)^2 = -RhZ^2 + \lambda\, 2RhZ - \lambda^2 Rh. \tag{10}$$

Vergleichen wir jetzt (9) mit (10), so findet man für das Polarisationsglied

$$(h\nu) = 4RhZ^2. \tag{11}$$

Dies zeigt, daß das kontinuierliche Spektrum hier eine sehr wesentliche Rolle spielt, daß also die benutzte Annahme $(h\nu) \approx$ konstant keine Näherung darstellt.

§ 2. Numerische Behandlung des Polarisationsgliedes in der Störungstheorie bei den Atomsystemen mit zwei Elektronen.

Wie wir in § 1 zeigten, spielt für kleinen Abstand r_2 vom Kern der von den Übergängen zwischen dem Normalzustand (u_{1s}) und dem kontinuierlichen (u_k: eine einem kontinuierlichen Eigenwert entsprechende Eigenfunktion) herrührende Beitrag eine große Rolle in dem Polarisationsglied. Man muß also eine exakte Berechnung des Polarisationsgliedes durchführen und $\sum_{k_c}' \frac{\left(\int \frac{e^2}{r_{12}} u_i u_k \, d\Omega_1\right)^2}{E_i - E_k}$ in richtiger Weise behandeln. Für diese exakte Berechnung des Polarisationsgliedes wollen wir hier die zwei verschiedenen Beiträge in Betracht ziehen: den Beitrag vom diskreten Eigenwertspektrum und den vom „Streckenspektrum".

Im ersten Falle ist das Polarisationsglied durch die Form

$$H_2^d = e^4 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^{\pm k} \frac{\left(\int \frac{1}{r_{12}} u_1 u_n \, d\Omega_1\right)^2}{E_1 - E_n}$$

gegeben, wobei die normierte Eigenfunktion für den Normalzustand durch

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z r_1}{a_0}},$$

für einen n, k, m-Zustand durch

$$u_n = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{[(n+k)!]^3\, 2n} \left(k+\frac{1}{2}\right) \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \frac{1}{2\pi}}\, e^{-\frac{Z r_1}{n a_0}}$$

$$\cdot \left(\frac{2Zr_1}{n a_0}\right)^k L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{n a_0}\right) P_{km}(\cos\Theta_1)\, e^{im\varphi_1}$$

gegeben ist, außerdem gilt

$$E_1 - E_n = -Z^2 Rh\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Die Berechnung der Winkelfaktoren in der Integration $\int \frac{1}{r_{12}} u_1 u_n d\Omega_1$ ist auf das einfache Kugelfunktionenintegral zurückgeführt, und nach Ausführung der Summen über alle möglichen m erhalten wir

$$H_2^d = -\frac{e^4}{Z^2 Rh} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{1-\frac{1}{n^2}} \sum_{k=0}^{n-1} 2^{4+2k} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{6+2k} \frac{(n-k-1)!}{n^{4+2k}[(n+k)!]^3 (2k+1)}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{r_2^{k+1}} \int_0^{r_2} r_1^{2k+2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_1 \left(1+\frac{1}{n}\right)} L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{n a_0}\right) d r_1 \right.$$

$$\left. + r_2^k \int_{r_2}^{\infty} r_1 e^{-\frac{Z r_1}{a_0}\left(1+\frac{1}{n}\right)} L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Z}{n a_0} r_1\right) d r_1 \right\}^2,$$

wegen der Form der $(2k+1)$ten Derivierte des $(n+k)$ten Laguerreschen Polynoms

$$L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{n a_0}\right)$$

$$= \sum_{\mu=0}^{n+k} (-1)^{n+k-\mu} \binom{n+k}{\mu} (n+k)(n+k-1)\ldots(n-k-\mu) \left(\frac{2Zr_1}{n a_0}\right)^{n-k-\mu-1}$$

wird

$$H_2^d = -4Rh \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2}{n^2-1} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{2n+2} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)!\,(n+k)!}{2k+1}$$

$$\cdot \left[\sum_{\mu=0}^{n-k-1} \frac{\left(-\frac{n+1}{2}\right)^{\mu}}{(n+k-\mu)!\,\mu!\,(n-k-\mu-1)!} \left\{ \frac{1}{x_2^{k+1}} \int_0^{x_2} x_1^{n+k+1-\mu} e^{-x_1} d x_1 \right.\right.$$

$$\left.\left. + x_2^k \int_{x_2}^{\infty} x_1^{n-k-\mu} e^{-x_1} d x_1 \right\} \right]^2,$$

wobei $x = \frac{Zr}{a_0}\left(1+\frac{1}{n}\right)$. Die vorkommenden Integrale sind alle vom Typ der „unvollständigen" Gammafunktion

$$\gamma(n,x) = \int_0^x t^{n-1} e^{-t} dt$$

$$= (n-1)! - x^{n-1} e^{-x} \int_0^{\infty} \left(1+\frac{t}{x}\right)^{n-1} e^{-t} dt$$

$$= (n-1)! \left\{ 1 - x^{n-1} e^{-x} \sum_{\tau=0}^{n-1} \frac{x^{-\tau}}{(n-\tau-1)!} \right\}. \qquad (12)$$

Wir können demnach schließlich das Polarisationsglied vom diskreten Spektrum folgendermaßen schreiben:

$$H_2^d = -4Rh\sum_{n=2}^{\infty}\frac{n^2}{n^2-1}\left(\frac{2}{n+1}\right)^{2n+2}\sum_{k=0}^{n-1}\frac{(n-k-1)!\,(n+k)!}{2k+1}$$
$$\cdot\left[\sum_{\mu=0}^{n-k-1}\frac{\left(-\frac{n+1}{2}\right)^{\mu}}{\mu!}\left\{\frac{1}{x_2^{k+1}}\frac{n+k+1-\mu}{(n-k-1-\mu)!}\right.\right.$$
$$\left(1-x_2^{n+k+1-\mu}e^{-x_2}\sum_{\tau=0}^{n+k+1-\mu}\frac{1}{(n+k+1-\mu-\tau)!\,x_2^{\tau}}\right)$$
$$\left.\left.+\,x_2^{n-\mu}e^{-x_2}\frac{n-k-\mu}{(n+k-\mu)!}\sum_{\tau=0}^{n-k-\mu}\frac{1}{(n-k-\mu-\tau)!\,x_2^{\tau}}\right\}\right]^2. \qquad (13)$$

Hieraus folgt für $k=0$

$$H_2^d = -4Rh\sum_{n=2}^{\infty}\frac{n^2}{n^2-1}\left(\frac{2}{n+1}\right)^{2n+2}(n-1)!\,n!\,x_2^{2n}e^{-2x_2}$$
$$\cdot\left[\sum_{\mu=0}^{n-1}\frac{\left(-\frac{n+1}{2}\right)^{\mu}}{\mu!\,(n-\mu-1)!}\sum_{\tau=1}^{n-\mu}\frac{\tau}{(n+1-\mu-\tau)!\,x_2^{\tau+\mu}}\right]^2 \qquad (13')$$

und für $k=1$

$$H_2^d = -4Rh\sum_{n=2}^{\infty}\frac{n^2}{n^2-1}\left(\frac{2}{n+1}\right)^{2n+2}\frac{(n-2)!\,(n+1)!}{3}$$
$$\left[-\frac{n\left(\frac{1-n}{2}\right)^{n-3}}{x_2^2\,(n-2)!}+e^{-x_2}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{x_2}+\frac{1}{x_2^2}\right)\frac{n\left(\frac{1-n}{2}\right)^{n-3}}{(n-2)!}\right.$$
$$-x_2^n e^{-x_2}\sum_{\mu=0}^{n-2}\frac{\left(-\frac{n+1}{2}\right)^{\mu}(n-1-\mu)}{\mu!\,(n+1-\mu)!}$$
$$\left.\sum_{\tau=1}^{n-1-\mu}\tau\,\frac{\{3n^2+6n+2-3(\tau+2\mu)(n+1)+\tau^2+3\tau\mu+3\mu^2\}}{x_2^{\tau+\mu}\,(n+2-\mu-\tau)!}\right]^2 \qquad (13'')$$

usw. Da die Reihen (13) nach k sehr schnell konvergieren, ist es hinreichend in unserem Falle, die drei oder vier ersten Terme für k auszuwerten.

Im zweiten Falle ergibt sich das Polarisationsglied, das zum Streckenspektrum gehört, in der Form

$$H_2^s = e^4\int_0^{\infty}dE\sum_k\sum_m\frac{\left[\int\frac{1}{r_{12}}u_1\,u(E,r_1,\Theta_1,\varphi_1)\,d\Omega_1\right]^2}{-Z^2Rh(1+E)},$$

wo E_k alle positiven Werte annehmen kann und $E_k = Z^2 Rh E$. Die normierte Eigenfunktion $u(E, r_1, \Theta_1, \varphi_1)$ für einen kontinuierlichen Zustand (wobei k und m aber diskret sind) hat die folgende Form

$$u(E, r_1, \Theta_1, \varphi_1) = \frac{i}{2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sqrt{\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{(k-m)!}{(k+m)!}\frac{1}{2\pi}}\, P_{km}(\cos\Theta_1)\, e^{im\varphi_1}$$

$$\cdot f_k(E) \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} e^{t\frac{Zr_1}{a_0}} \left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(t + i\sqrt{E}\right)^{k+\frac{i}{\sqrt{E}}} dt.$$

Die dem kontinuierlichen Faktor $u(E, r_1)$ entsprechende normierende Funktion ist nach Fues[1]

$$f_k^2(E) = -\frac{e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)}{2\pi^2 \left(2\sqrt{E}\right)^{2k} \left(\Gamma(k+1)\right)^2 \prod_{\mu=1}^{k}\left(1 + \frac{1}{\mu^2 E}\right)}. \qquad (14)$$

Benutzen wir ganz dieselbe Berechnung der Winkelfaktoren in der Integration $\int \frac{1}{r_{12}} u_1\, u(E, r_1, \Theta_1, \varphi_1)$, wie in dem diskreten Falle, so erhalten wir

$$H_2^s = -\frac{2Rh}{\pi^2} \int_0^\infty dE \sum_k \frac{1}{2^{2k}(2k+1)(k!)^2} \frac{e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)}{(1+E)E^k \prod_{\mu=1}^{k}\left(1 + \frac{1}{\mu^2 E}\right)}$$

$$\left[\frac{1}{y_2^{k+1}} I_1 + y_2^k I_2\right]^2, \qquad (15)$$

wo $y = \frac{Zr}{a_0}$ mit den Abkürzungen

$$I_1 = \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(t + i\sqrt{E}\right)^{k+\frac{i}{\sqrt{E}}} \left\{\int_0^{y_2} e^{-(1-b)y_1}\, y_1^{2k+2}\, dy_1\right\} dt$$

$$I_2 = \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(t + i\sqrt{E}\right)^{k+\frac{i}{\sqrt{E}}} \left\{\int_{y_2}^{\infty} e^{-(1-b)y_1}\, y_1\, dy_1\right\} dt.$$

Ferner mit Hilfe von (12)

$$I_1 = (2k+2)! \left\{J_{2k+3} - \sum_{\tau=0}^{2k+2} \frac{y_2^{2k+2-\tau}}{(2k+2-\tau)!} J'_{\tau+1}\right\}$$

$$I_2 = y_2 J'_1 + J'_2,$$

[1] E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 281, 1926.

wobei

$$J_{2k+3} = \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \frac{\left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(t + i\sqrt{E}\right)^{k+\frac{i}{\sqrt{E}}}}{(1-t)^{2k+3}} dt$$

$$= \frac{2\pi i e^{-\frac{2}{\sqrt{E}}\operatorname{arctg}\sqrt{E}}}{\left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)(1+E)} \sum_{p=0}^{2k+2} \binom{k - \frac{i}{\sqrt{E}}}{p} \binom{k + \frac{i}{\sqrt{E}}}{2k+2-p} \left(e^{i\,2\operatorname{arctg}\sqrt{E}}\right)^{p-k-1}$$

und

$$J'_o = \int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \frac{e^{-(a-b)y_2}\left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(t + i\sqrt{E}\right)^{k+\frac{i}{\sqrt{E}}}}{(1-t)^o} dt.$$

Zur Berechnung des letzten Integrals setzen wir $t = i\sqrt{E}z$ ein, so wird

$$J'_o = 2iE^{k+\frac{1}{2}} e^{-y_2} e^{\pm\frac{2\varkappa+1}{\sqrt{E}}\pi} \int_0^1 \frac{(1-z^2)^k}{(1+Ez^2)^{1/2\,o}}$$

$$\cos\left\{\sqrt{E}y_2 z + \frac{1}{\sqrt{E}}\log\left(\frac{1+z}{1-z}\right) + \sigma\operatorname{arctg}\left(\sqrt{E}z\right)\right\} dz. \qquad (15')$$

Der Faktor $e^{\pm\frac{2\varkappa+1}{\sqrt{E}}\pi}$ beruht auf dem Gliede $(-1)^{-\frac{i}{\sqrt{E}}}$, das aus $\left(t - i\sqrt{E}\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}}$ $= (-1)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}} \left(i\sqrt{E} - t\right)^{k-\frac{i}{\sqrt{E}}}$ entstanden ist. $\varkappa$ kann zunächst irgend eine ganze Zahl bedeuten. Wenn wir aber die normierende Funktion (14) benutzen, so folgt aus der Art, wie diese Funktion gewonnen ist, daß $\varkappa = 0$ und im Exponenten das negative Vorzeichen genommen werden muß; d. h. es wird $e^{\pm\frac{2\varkappa+1}{\sqrt{E}}\pi} = e^{-\frac{\pi}{\sqrt{E}}}$. Das Integral (15') läßt sich durch graphische Integration für gegebene y_2, E und k durchführen. Es ist allerdings unmöglich, mit einem Planimeter genau (15') zu integrieren, weil das Integrant in der Nähe von $z = 1$ außerordentlich schnell oszilliert. Wegen der Konvergenz des Integranten bei $z = 1$ mag die graphische Integration von $z = 0$ zu $z = 0{,}95$ jedoch einen für unseren Zweck genügend exakten Wert geben.

Wir wollen jetzt, als Probe für die Rechnung, auch das durch (13) und (15) gegebene Polarisationsglied in den beiden Grenzstellen untersuchen: $r_2 \to 0$ und $r_2 \to \infty$. Für $r_2 \to 0$ finden wir aus (13) und (15),

daß das Glied mit $k = 0$ allein bleiben kann, und für $r_2 = 0$ aus (13') erhalten wir

$$H_2^d = -2^6 Rh \sum_{n=2}^{\infty} n^3 \frac{(n-1)^{2n-3}}{(n+1)^{2n+3}} = -0{,}337\, Rh$$

und aus (15)

$$H_2^s = -\frac{2Rh}{\pi^2} \int_0^{\infty} dE \frac{e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)}{1+E} \left[\int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \frac{(t - i\sqrt{E})^{-\frac{i}{\sqrt{E}}} (t + i\sqrt{E})^{\frac{i}{\sqrt{E}}}}{(1-t)^2} dt\right]^2$$

$$= -2^5 Rh \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \operatorname{arctg} \sqrt{E}}}{(1+E)^3 \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} dE$$

$$= -0{,}658\, Rh,$$

woraus folgt als das Polarisationsglied:

$$H_2 = H_2^d + H_2^s = -Rh\, 0{,}995, \tag{16}$$

in Übereinstimmung mit der erwarteten Zusatzenergie $-Rh$ [vgl. (10)].

Für $r_2 \to \infty$ sehen wir aus (13) und (15), daß das Glied mit $k = 1$ allein bleiben kann, und aus (13'') erhalten wir

$$H_2^d = -4\, Rh \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2}{n^2-1} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{2n+2} \frac{(n+1)!}{3(n-2)!} n^2 \frac{1}{x_2^4} \left(\frac{1-n}{2}\right)^{2n-6}$$

$$= -\frac{2^{10} Rh a_0^4}{3 Z^4 r_2^4} \sum_{n=2}^{\infty} n^9 \frac{(n-1)^{2n-6}}{(n+1)^{2n+6}}$$

$$= -\frac{Rh a_0^4}{Z^4 r_2^4} 3{,}72$$

und aus (15)

$$H_2^s = -\frac{Rh a_0^4}{Z^4 r_2^4} \frac{2^5 \cdot 3}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)}{(1+E)^2} dE$$

$$\left\{\int_{-i\sqrt{E}}^{i\sqrt{E}} \frac{(t - i\sqrt{E})^{1-\frac{i}{\sqrt{E}}} (t + i\sqrt{E})^{1+\frac{i}{\sqrt{E}}}}{(1-t)^5} dt\right\}^2$$

$$= -\frac{2^9}{3} \frac{Rh a_0^4}{Z^4 r_2^4} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \operatorname{arctg} \sqrt{E}}}{(1+E)^6 \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} dE$$

$$= -\frac{Rh a_0^4}{Z^4 r_2^4} 0{,}79,$$

also finden wir für das Polarisationsglied in großem Abstand vom Kern

$$H_2 = H_2^d + H_2^S = -\frac{R h a_0^4}{Z^4 r_2^4} 4{,}51 = -\frac{a_0^3 e^2}{Z^4 r_2^4} \frac{4{,}51}{2}, \qquad (17)$$

während es nach Waller $-\frac{9}{4}\frac{a_0^3 e^2}{Z^4 r_2^4}$ ist.

Die in den beiden Grenzstellen abgeleiteten Ergebnisse (16) und (17) bestätigen also die Rechnung. Durch numerische Auswertung des Polarisationsgliedes mit Hilfe von (13) und (15) für einige Punkte kann man jetzt das Zentralfeld des Atoms mit zwei Elektronen konstruieren.

Zur Berechnung der Gesamtenergie des inneren Elektrons — wenn das äußere Elektron sich im gegebenen Punkt r_2 befindet — kann man

Tabelle 1.

$\varrho = \frac{r}{a_0}$	$Q_1 = \varrho\,(1 + Z\varrho)\,e^{-2Z\varrho}$		$Q_2 = -\frac{1}{2Rh}\varrho^2 (H_2^d + H_2^S)$		$Q = (Z-1)\varrho + Q_1 + Q_2$	
	He	Li^+	He	Li^+	He	Li^+
10			0,001 4	0,000 3	10,0014	20,0003
8			0,002 2	0,000 4	8,0022	16,0004
6			0,003 9	0,000 8	6,0039	12,0008
4			0,008 5	0,001 7	4,0085	8,0017
3	0,0001		0,012 3	0,003 1	3,0124	6,0031
2,5	0,0007		0,015 5	0,004 1	2,5162	5,0041
2	0,0034	0,0001	0,020 6	0,005 5	2,0240	4,0056
1,75	0,0072	0,0003	0,024 5	0,006 4	1,7817	3,5067
1,5	0,0149	0,0010	0,030 4	0,007 9	1,5453	3,0089
1,25	0,0295	0,0033	0,040 6	0,009 9	1,3201	2,5132
1	0,0550	0,0099	0,059 0	0,013 5	1,1140	2,0234
0,75	0,0934	0,0271	0,080 8	0,021 7	0,9242	1,5488
0,5	0,1353	0,0622	0,068 0	0,035 9	0,7033	1,0981
0,35	0,1467	0,0879	0,042 3	0,031 8	0,5390	0,8197
0,25	0,1380	0,0976	0,026 0	0,021 4	0,4140	0,6190
0,2	0,1258	0,0964	0,017 4	0,015 2	0,3432	0,5116
0,15	0,1070	0,0884	0,010 4	0,009 7	0,2674	0,3981
0,125	0,0948	0,0812	0,007 3	0,007 0	0,2271	0,3382
0,1	0,0804	0,0713	0,004 8	0,004 6	0,1852	0,2759
0,0625	0,0548	0,0510	0,001 9	0,001 8	0,1192	0,1778
0,05	0,0450	0,0426	0,001 3	0,001 2	0,0963	0,1438
0,0375	0,0347	0,0333	0,000 7	0,000 7	0,0729	0,1090
0,025	0,0238	0,0231	0,000 3	0,000 3	0,0491	0,0734
0,015	0,0146	0,0143	0,000 1	0,000 1	0,0297	0,0444
0,01	0,0098	0,0097	0,000 05	0,000 05	0,0199	0,0298
0,0075	0,0074	0,0073			0,0149	0,0224
0,005	0,0050	0,0049			0,0100	0,0149
0,0025	0,0025	0,0025			0,0050	0,0075

außer der hier gegebenen Methode auch die rationelle, von Burrau[1] ausgearbeitete Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E^* + \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = 0$$

anwenden, wobei $E^* = \frac{RhZ^2}{1^2} + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2$. Für einige spezielle r_2 habe ich die Resultate $\lambda H_1 + \lambda^2 H_2$ nach den beiden Methoden verglichen. Diese Ergebnisse haben dabei eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden gezeigt.

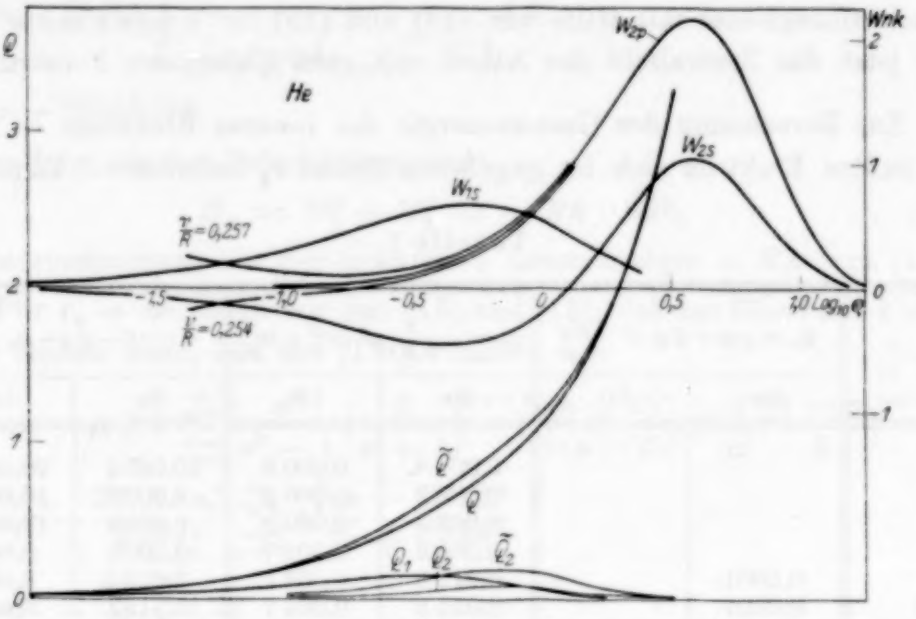


Fig. 1.

Die vorstehende Tabelle gibt die Werte $Q_1 = \varrho(1 + Z\varrho)e^{-2Z\varrho}$ in (2), $Q_2 = -\frac{1}{2Rh}\varrho^2(H_2^d + H_2^s)$ aus (13) und (15) und auch $Q = (Z-1)\varrho + Q_1 + Q_2$ von He und Li^+ für jeden Abstand $\varrho = \frac{r_2}{a_0}$ vom Kern an, wo $Q = -\frac{1}{2Rh}\varrho^2 H^*_{\text{pot}}$ (vgl. auch Fig. 1).

§ 3. Bestimmung des Mittelwertes zwischen Ortho- und Paraterm und des Abstandes zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes von He und Li^+.

Jetzt entsteht die Aufgabe, die Termwerte von He und Li^+ nach der Schrödingerschen Gleichung mit dem in § 2 gefundenen Zentralfeld

[1] Ø. Burrau, Det Kgl. Danske Vid. Sels. Math.-fys. Med. VII, 14, 1927.

zu bestimmen. Die potentielle Energie mit der adiabatischen Störungsenergie erlaubt uns, wie wir schon bemerkten, bis auf Resonanzglieder zweiter Ordnung den Mittelwert zwischen Ortho- und Paraterm zu berechnen.

Wir können jetzt ein wasserstoffähnliches Atomsystem für He und Li^+ statt des mit zwei Elektronen behandeln. Sein Zentralfeld ist aber nicht das Coulombsche, sondern das in Fig. 1 gezeigte Feld. Im allgemeinen läßt sich die Schrödingersche Gleichung für das Atomsystem mit Zentralfeld in der Form

$$\frac{d^2 W_{nk}}{d\varrho^2} + \left\{ -\left(\frac{\nu}{R}\right)_{nk} + \frac{2Q - k(k+1)}{\varrho^2} \right\} W_{nk} = 0 \qquad (18)$$

ableiten, wo $\varrho = \frac{r}{a_0}$, $Q = -\frac{\varrho^2}{2Rh} H^*_{\text{pot}}$ und $\left(\frac{\nu}{R}\right)_{nk}$ bzw. W_{nk} einen Termwert bzw. eine ϱ-fache (nicht normierte) Wellenfunktion für n, k-Zustand bedeutet. Da wir das Zentralfeld Q kennen, lassen sich aus (18) die beiden Unbekannten $\frac{\nu_{nk}}{R}$ und W_{nk} so bestimmen, daß die Eigenfunktion W_{nk} am Rande des Grundgebietes seinen Randbedingungen genügt.

Zur Bestimmung der beiden Unbekannten $\frac{\nu_{nk}}{R}$ und W_{nk} setzen wir zunächst einen gewissen Wert für $\frac{\nu_{nk}}{R}$ voraus. Wir beginnen mit diesem $\frac{\nu_{nk}}{R}$ von $\varrho = \infty$ aus, wo das Feld ein Coulombsches $Q = (Z-1)\varrho$ ist, und bestimmen das entsprechende W_{nk}, das für $\varrho = \infty$ endlich bleibt. Wir können bis zum Punkt $\varrho = 2$ mit Hilfe der konfluenten hypergeometrischen Funktion[1] die Wellenfunktion ableiten, weil das Feld Q sich praktisch in einer quadratischen Form ausdrücken läßt. Von $\varrho = 2$ zu $\varrho = 0{,}01$ benutzen wir eine numerische Behandlung der Gleichung (18), wobei W_{nk} und sein erster Differentialquotient am Punkt $\varrho = 2$ natürlich die Forderung der Kontinuität befriedigen müssen. Da man andererseits das Feld zwischen $\varrho = 0$ und $\varrho = 0{,}01$, das Zentralfeld, durch ein Coulombsches $Q = Z\varrho$ darstellen kann, ist W_{nk} am Punkt $\varrho = 0{,}01$ bekannt. Also wird es jetzt möglich, durch Untersuchung der Forderung der Kontinuität am Punkt $\varrho = 0{,}01$ zu sehen, ob der benutzte Termwert $\frac{\nu_{nk}}{R}$ richtig ist. Die Rechnung muß dann wiederholt werden, bis

[1] Vgl. Y. Sugiura, Phil. Mag. (Im Erscheinen.)

	He				He				Li+ [1]			
	2 S		2 P		3 S		3 P		2 S		2 P	
	$\frac{\nu}{R}$	δ	$\frac{\nu}{R}$	δ	$\frac{\nu}{R}$	δ	$\frac{\nu}{R}$	δ	$\frac{\nu}{R}$	δ	$\frac{\nu}{R}$	δ
Berechnet	0,3235	0,242	0,2555	0,0218	0,1286	0,2115	0,1137	0,0312	1,153	0,137	1,020	0,020 5
Gemessen	0,3211	0,235	0,2570	0,0274	0,1299	0,2261	0,1132	0,0278	1,1517	0,1361	1,021	0,020 66

man einen Termwert $\frac{\nu_{nk}}{R}$ erhält, für welchen die Wellenfunktion die Forderungen der Endlichkeit am Rande und der Kontinuität an jedem Punkte befriedigt. Durch eine lineare Interpolation zwischen zwei verschiedenen $\frac{\nu}{R}$-Werten kann man praktisch einen guten Wert für $\frac{\nu_{nk}}{R}$ finden. Z. B. findet man für He 1 S am Punkt $\varrho = 0{,}01$:

die von der Seite $\varrho = \infty$ abgeleiteten Werte

$$\frac{\nu}{R} = 1{,}81, \qquad \frac{\nu}{R} = 1{,}96,$$

$$W_\infty = 0{,}014\,85, \qquad W_\infty = 0{,}039\,45,$$

$$\frac{d\,W_\infty}{d\varrho} = 3{,}033, \qquad \frac{d\,W_\infty}{d\varrho} = 3{,}264;$$

die von der Seite $\varrho = 0$ abgeleiteten Werte

$$W_0 = C\,.\,0{,}026\,37, \qquad W_0 = C\,0{,}027\,44,$$

$$\frac{d\,W_0}{d\varrho} = C'\,.\,2{,}584, \qquad \frac{d\,W_0}{d\varrho} = C'\,2{,}689.$$

Der hier eingeführte unbestimmte Faktor $C = C'$ soll durch Gleichsetzen von W_0 oder $\frac{\partial W_0}{\partial \varrho}$ auf beiden Seiten bestimmt werden. Im allgemeinen ergeben sich dabei verschiedene Werte, je nachdem man W_0 oder $\frac{\partial W_0}{\partial \varrho}$ benutzt; deswegen haben wir hier zwei Konstanten C und C' eingeführt. Ihr Verhältnis muß durch geeignete Wahl von ν/R zu 1 gemacht werden. Es ergibt sich hier

$$\frac{C'}{C} = 2{,}085, \qquad \frac{C'}{C} = 0{,}8442.$$

Nach einer linearen Interpolation zwischen beiden C'/C erhalten wir $\frac{\nu}{R} = 1{,}94$.

[1] S. Werner, Studier over Spektroskopiske Lyskilder, 1927.

Die vorstehende Tabelle gibt die in solcher Weise bestimmten Werte des Terms ν/R ($2S$ und $2P$) und der Rydbergkorrektion δ, sowie die der Erfahrung für He und Li^+.

Der in der Tabelle enthaltene Vergleich zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Bei Berechnung des Termwertes muß beachtet werden, daß der Effekt von ν/R auf die Wellenfunktion W groß ist für $2P$, wie es sich in Fig. 1 zeigt. Die Genauigkeit der Bestimmung von $\left(\frac{\nu}{R}\right)_{2P}$ nach dieser hier benutzten Methode ist also groß, entsprechend der kleinen Rydbergkorrektion. Wenn wir zur Auswertung des Termwertes das Zentralfeld erster Näherung $\widetilde{Q}$ (6) anwenden, dann wird z. B. $\left(\frac{\nu}{R}\right)_{2P} = 0{,}265$. Hierin ist der Maximumunterschied zwischen beiden Feldern Q und $\widetilde{Q}$ etwa 0,1 und der Maximumwert von Q_2 aus (13) und (15) ist etwa 0,08 (vgl. Fig. 1). Ein 5%-Fehler in Q_2 wegen der graphischen Integration in (15′) wird deshalb etwa einen Fehler der Größe 0,0004 in dem berechneten Termwert $\left(\frac{\nu}{R}\right)_{2P}$ hervorrufen.

Man kann auch versuchsweise das hier gewonnene Feld auf die Bestimmung des $1S$-Terms anwenden, aber man muß dann beachten, daß die benutzte Methode im Grunde wegen der großen Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen ganz unsicher wird und nur ein formales Resultat geben kann. Die folgende Tabelle gibt die Werte von ν/R, δ für $1S$ und der Ionisierungsspannung von He und Li^+ an.

	He			Li^+		
	$\frac{\nu}{R}$	δ	V_{ion} (Volt)	$\frac{\nu}{R}$	δ	V_{ion} (Volt)
Berechnet . .	1,94	0,282	26,2	5,60	0,155	76
Gemessen . .	1,81	0,256	24,6	(5,54)	(0,150)	(75)

Das empirische Ergebnis für Li^+ $1S$ ist nicht gemessen, sondern durch Extrapolation aus dem Mittelwert δ zwischen Ortho und Para der Wernerschen Experimente gewonnen.

Bestimmung des Abstandes zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes von He und Li^+: —

Nach Heisenberg[1] läßt sich die der Feinstruktur entsprechende Zusatzenergie für den Term $2p$ ohne Berücksichtigung des Resonanzphänomens in der Form schreiben

$$\text{He:} \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}\left(-\frac{3}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{9}{4}\right);$$

$$\text{Li}^+: \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2}\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}\left(\frac{1}{8}, -\frac{5}{8}, \frac{5}{4}\right).$$

Der Berechnung der absoluten Größe der Feinstruktur hängt von der Bestimmung des Wertes $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}$ ab. Drücken wir den zeitlichen Mittelwert $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}$ mit Hilfe der oben gefundenen Eigenfunktion W_{2p} aus, so wird

$$a_0^3\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{\varrho^3} W_{2p}^2 \, d\varrho}{\int_0^\infty W_{2p}^2 \, d\varrho}. \tag{19}$$

Damit läßt sich $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}$ durch eine graphische Integration auswerten. Um den Abstand der äußersten Komponenten mit dem gemessenen Werte zu vergleichen, schreiben wir ΔH_{2p} in der Form

$$\text{He:} \quad \Delta \nu_{2p} = \alpha^2 \frac{R}{c} a_0^3 \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}} \frac{21}{8},$$

$$\text{Li}^+: \quad \Delta \nu_{2p} = \alpha^2 \frac{R}{c} a_0^3 \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}} \frac{15}{8},$$

wo α = Sommerfelds Feinstrukturkonstante. Wir erhalten also schließlich mit Hilfe von (19)

$$\text{He:} \quad \Delta \nu_{2p} = 0{,}86\,\text{cm}^{-1}, \quad \text{beobachtet } 1{,}07\,\text{cm}^{-1};$$
$$\text{Li}^+: \quad \Delta \nu_{2p} = 4{,}25\,\text{cm}^{-1}, \quad \text{beobachtet } 4{,}4\ \text{cm}^{-1}.$$

Auch diese Übereinstimmung ist befriedigend.

Den Herren Professor N. Bohr und Dr. W. Heisenberg möchte ich für ihr wertvolles Interesse und manch freundlichen Rat bei der Durchführung der Arbeit bestens danken.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, April 1927.

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

Über den Einfluß des Kristallwassers auf den Photoeffekt in Kristallhydraten. II.

Von **A. Predwoditelew** und **W. Blinow** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927.)

Es wird gezeigt, daß in den Kristallhydraten $CuSO_4 . 5 H_2O$, $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$, $MnSO_4 . 7 H_2O$ nicht alle Moleküle des Kristallwassers gleich auf die photoelektrische Aktivität des Stoffes wirken, wie man es nach Werners Theorie erwarten sollte. Im Kupfersulfat wird die Photoaktivität durch das erste (angenommene) Wassermolekül vergrößert; das Gebilde $CuSO_4 . H_2O$ ist 5,75 mal aktiver als das wasserfreie Kupfersulfat. In Al-Alaun wird durch Aufnahme eines Moleküls Wasser der Photostrom des Gebildes $2 AlK(SO_4)_2 . H_2O$ 8,0 mal gegenüber dem des ursprünglichen Stoffes $4 AlK(SO_4)_2 . H_2O$ vergrößert. Mangansulfat scheint im untersuchten Gebiet drei Kristallhydrate: $4 MnSO_4 . H_2O$, $2 MnSO_4 . H_2O$, $MnSO_4 . H_2O$ zu bilden; das erste Gebilde ist 4,25 mal aktiver als der wasserfreie Stoff, das zweite — 1,8 mal und das dritte — 2,6 mal.

§ 1. In unserer vor kurzem erschienenen Arbeit „Über den Einfluß des Kristallwassers auf den photoelektrischen Effekt in den Kristallhydraten[1]“ hatten wir uns das Ziel gestellt, zu erklären, was für eine Rolle das Kristallwasser beim Photoeffekt spielt. Es schien uns, daß das Kristallwasser, welches sich auf der Wernerschen Koordinationssphäre befindet, einen bestimmten Widerstand gegen das Entweichen der Photoelektronen ausüben muß, wenn man annimmt, daß die Elektronen nur vom Metall des Kernkomplexes abgegeben werden. In der erwähnten Arbeit hat diese Annahme eine gewisse Begründung gefunden. In der Tat nahm der Photostrom mit der Abgabe von Kristallwasser im Vakuum erheblich zu. Es wurde auch gezeigt, daß die abschirmende Wirkung des Wassers auf die Wirkung eines Mediums zurückgeführt werden konnte, welches die Elektronen nach dem Gesetz der vierten Potenzen (Whiddington-Thomson) absorbiert.

Es ist aber bekannt, daß das Kristallwasser im Vakuum nicht immer vollständig abgegeben wird, viele Kristallhydrate geben nur einen Teil ihres Kristallwassers ab; so verliert z. B. das Kupfersulfat zwei Wassermoleküle von fünf, der Al-Alaun sieben von zwölf Molekülen. Es ist weiter bekannt, daß diese im Vakuum leicht entweichenden Wassermoleküle auch bei einer Temperaturerhöhung leicht zu entfernen sind. Was aber die Wassermoleküle, welche im Vakuum nur sehr langsam abgegeben werden, anbelangt, so muß man gewöhnlich auch eine verhältnismäßig hohe Temperatur anwenden, um sie zu entfernen. Dieser Umstand erweckt ein gewisses Bedenken

[1] ZS. f. Phys. **42**, 60, 1927.

bezüglich der Gleichberechtigung aller Moleküle des Kristallwassers in den Kristallhydraten. Wenn alle Wassermoleküle, sei es für Kupfersulfat, sei es für Al-Alaun, auf der Wernerschen Koordinationsphäre räumlich gleichberechtigt gelagert wären, so würde kein Grund für den obenerwähnten Unterschied bei der Kristallwasserabgabe vorhanden sein. Nun wollen wir jedoch annehmen, daß die erwähnten Kristallhydrate räumlich so gebaut sind, wie es die Theorie von Werner verlangt. Es habe das Kupfersulfat die folgende Struktur: $[Cu(OH_2)_4](SO_4, H_2O)$, der Al-Alaun die Struktur: $[Al(O_2H_4)_6](SO_4)_2K$. Im ersten Kristallhydrat sind räumlich vier Wassermoleküle gleichberechtigt, im zweiten zwölf Moleküle. Folglich muß man vom Standpunkt des photoelektrischen Effekts erwarten, daß jedes Wassermolekül, welches in der Wernerschen Klammer gelagert ist, eine identische Rolle spielt. Um diese Frage zu klären, haben wir eine weitere Untersuchung der photoelektrischen Eigenschaften der erwähnten Kristallhydrate unternommen. Es scheint uns, daß eine vergleichende Untersuchung aller physikalischen Eigenschaften der Komplexsalze definitiv entscheiden kann, ob die Wernersche Theorie nur ein grobes Bild der räumlichen Verteilung der neutralen Komplexkomponenten angibt oder ob sie ein genaues Bild von ihrer Anordnung darstellt.

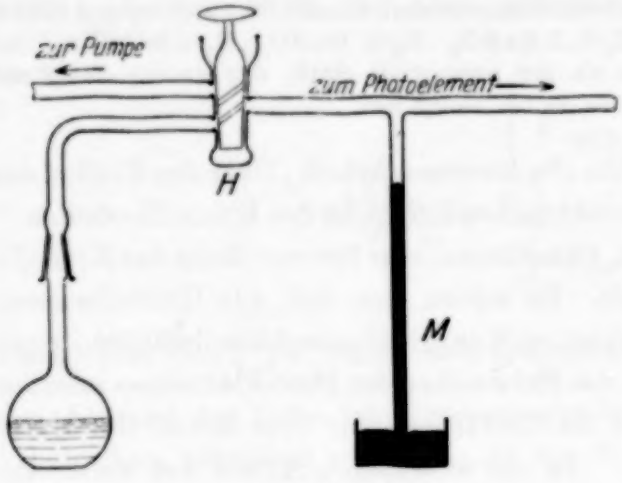


Fig. 1.

§ 2. In der vorliegenden Arbeit gingen wir zur Entscheidung der oben gestellten Frage in einer zu der in unserer schon zitierten Arbeit eingeschlagenen Richtung gegensetzten Weise vor. Das zu untersuchende Kristallhydrat trockneten wir auf einem Sandbad bis zu einem konstanten Gewicht und bei einer Temperatur aus, welche das Entweichen des ganzen Kristallwassers garantierte. Das erhaltene Pulver wurde in das in unserer ersten Arbeit beschriebene Photoelement hineingebracht. Nachdem die Photostromstärke, die dem entwässerten Präparat entsprach, notiert war, wurde das Präparat einer Hydratation unterworfen. Die Operation wurde mit Hilfe folgender Einrichtung vorgenommen: am Photoelement wurden ein Manometer und ein Gefäß mit Wasser (Fig. 1) befestigt. Das

Gefäß war mit dem Photoelement mit Hilfe eines Hahnes mit Quecksilberverschluß verbunden (*II*). Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: es wurde der Hahn (*II*) geöffnet und das Photoelement mit dem Wassergefäß verbunden. Man notierte den Druck des Wasserdampfes und der Hahn (*II*) wurde geschlossen, indem er um 90° gedreht wurde. Nach einem gewissen Zeitintervall, nachdem das Pulver eine bestimmte Wassermenge eingesaugt hatte, wurde das Photoelement mit Hilfe des Hahnes (*II*) mit der Pumpe verbunden. Das System wurde bis zu einem Drucke ausgepumpt, bei welchem eine Stoßionisation ausgeschlossen war. Die ersten Wasserportionen wurden gewöhnlich durch das Präparat sehr fest gebunden, es bildeten sich augenscheinlich gerade solche Molekülgruppen, welche das Wasser nur bei starker Erwärmung abgeben. Es wurde der Photostrom eines solchen hydratisierten Präparats gemessen. Dann wurde wieder eine Portion Wasserdampf hineingelassen und der Photostrom gemessen. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis man stabile Molekülgruppen erhalten hatte[1]. Nach dem Versuch wurde das Gewicht des Präparats bestimmt und es wurde festgestellt, welcher Wassergehalt den gebildeten Komplexen entsprach.

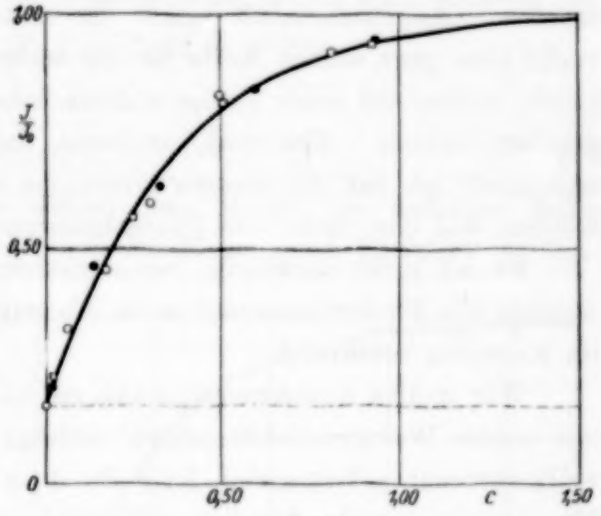


Fig. 2.

o Versuch 1, ● Versuch 2, □ Versuch 3.

§ 3. Versuche mit Kupfersulfat. Wie wir schon in § 1 bemerkt haben, verwittert das Kupfersulfat im Vakuum verhältnismäßig leicht, verliert aber dabei nur zwei Wassermoleküle. Um das ganze Wasser zu entfernen, muß man das Präparat wenigstens bis 240° C erwärmen. Nur bei dieser Temperatur kann man auch das letzte Viertel eines Wassermoleküls entfernen.

Die Änderung der Photostromstärke für Kupfersulfat in Abhängigkeit vom Wassergehalt ist in der Fig. 2 und in Tabelle 1 dargestellt. Wie man aus der Fig. 2 und Tabelle 1 sieht, erreicht der Photostrom dann einen Grenzwert, wenn das Kupfersulfat ein Wassermolekül aufnimmt.

[1] Das heißt, bis eine aufeinanderfolgende Reihe von Messungen bei dem gegebenen Wassergehalt dieselben Werte des Stromes ergab.

Tabelle 1. $CuSO_4$.

c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=1{,}84 \cdot 10^{-12}$ Amp.	Zahl der Versuche	c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=1{,}84 \cdot 10^{-12}$ Amp.	Zahl der Versuche
0,000	0,165	1	0,329	0,630	2
0,020	0,203	2	0,496	0,827	1
0,022	0,227	3	0,505	0,810	3
0,064	0,327	1	0,593	0,837	2
0,133	0,462	2	0,813	0,920	1
0,170	0,452	1	0,924	0,937	3
0,247	0,565	3	0,926	0,940	2
0,296	0,595	1			

Wir sehen dabei, daß der Strom nicht, wie man es gemäß unseren früheren Versuchen erwarten sollte, ab-, sondern zunimmt. Mit anderen Worten, das erste gebundene Wassermolekül kann nicht als ein Schirm gegen die Elektronen, welche das Metall des Kernkomplexes verlassen, betrachtet werden. Augenscheinlich spielt das erste Wassermolekül im Kupfersulfat eine ganz andere Rolle als die beiden letzten von den fünf Molekülen, welche bei einer Temperaturerhöhung oder im Vakuum leicht abgegeben werden. Man muß annehmen, daß das erste Wassermolekül so angelagert ist, daß die inneren Bindungen des Systems derart geschwächt werden, daß eine merkliche Photostromzunahme beobachtet werden kann.

Es ist nicht schwierig, einen mathematischen Ausdruck anzugeben, welcher die Photostromzunahme in Abhängigkeit von dem Wassergehalt im Komplex beschreibt.

Wir wollen annehmen, daß sich ein Elementarkristall von vornherein mit einem Wassermolekül bildet, welcher merkbar aktiver ist als ein vollkommener entwässerter Kristall; dann wird die Photostromzunahme für die prozentuale Zunahme der Zahl solcher Kristalle sprechen. In jedem gegebenen Moment wird die Photostromstärke, von diesem Standpunkt aus betrachtet, durch die Zahl solcher Kristalle mit einem Wassermolekül und durch die Zahl der vollständig entwässerten Kristalle bestimmt, welche alle zusammen auf einer dem Lichte ausgesetzten Fläche angeordnet sind. Auf Grund dieser Annahmen kann man die folgende mathematische Beziehung hinschreiben:

$$J = \alpha N + \beta (N_0 - N),$$

wo J die Photostromstärke, N die Zahl der Kristalle mit einem Wassermolekül und N_0 die Zahl aller Kernkomplexe, welche auf der dem Lichte ausgesetzten Fläche gelagert sind, bedeuten. Die Änderung der

Zahl der Monowassermolekülkristalle, welche sich auf der dem Lichte ausgesetzten Fläche befinden, wird von zwei Faktoren abhängen: 1. Von der Zahl der wasserfreien Kristalle und 2. von der Zahl der Wassermoleküle. Wenn man annimmt, daß diese Änderung proportional dem Produkt dieser beiden Faktoren ist, so werden wir für die Zahl der Monowassermolekülkristalle (N), welche einer bestimmten Menge c des absorbierten Wasserdampfes entspricht, die folgende Beziehung haben:

$$dN = k(N_0 - N) \cdot dC$$

oder

$$N = N_0(1 - e^{-kc}).$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann man jetzt für die Photostromstärke die Beziehung

$$J = J_{max}(1 - e^{-kc}) + J_a e^{-kc}$$

hinschreiben, wo J_{max} die Grenzphotostromstärke gleich $N_0\alpha$, J_a die Anfangsphotostromstärke gleich βN_0 bedeuten. Wenn von beiden Seiten dieser Gleichung die Anfangsphotostromstärke abgezogen wird, erhalten wir

$$J - J_a = (J_{max} - J_a)(1 - e^{-kc})$$

oder, wenn $J - J_a = J^*$ gesetzt wird:

$$J^* = J_0^*(1 - e^{-kc}). \qquad (1)$$

In der Fig. 2 zeigt die ausgezogene Kurve, in welchem Maße die vorstehenden Betrachtungen durch das Experiment bestätigt werden.

Die Versuche mit dem Kupfersulfat lassen uns also schließen, daß der Kristall mit einem Wassermolekül aktiver ist als der wasserfreie, und zwar im Verhältnis $\frac{J_{max}}{J_a} = 5{,}75$.

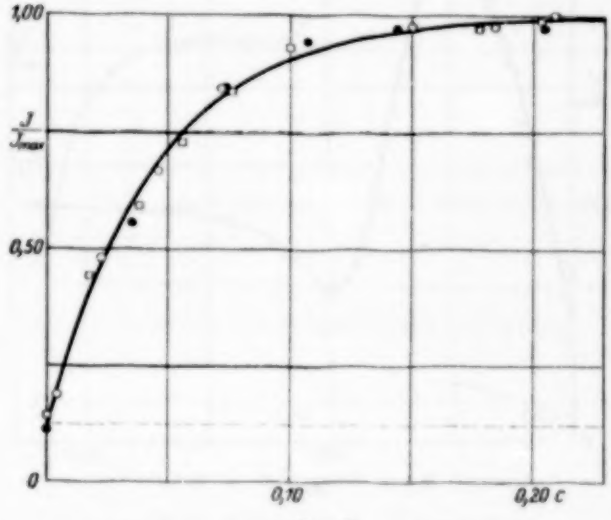


Fig. 3.

□ Versuch 1, ● Versuch 2, ○ Versuch 3.

§ 4. Versuche mit Al-Alaun. Im Vakuum gibt der Al-Alaun sieben Wassermoleküle ab; die übrigen fünf Moleküle kann man nur bei Erwärmung und in folgender Reihenfolge entfernen: bei 120° C werden $4^1/_2$ Wassermoleküle frei, bei 180° die folgenden 2 und bei 280° noch $^1/_4$ Wassermolekül. Das letzte Viertel des

Wassermoleküls entweicht bei der Zersetzungstemperatur. Dieser letzte Teil des Wassers blieb bei unseren Versuchen im Präparat gebunden.

Tabelle 2. $AlK(SO_4)_2$.

c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max} = 4{,}53 \cdot 10^{-11}$ Amp.	Zahl der Versuche	c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max} = 4{,}53 \cdot 10^{-11}$ Amp.	Zahl der Versuche
0,000	0,111	2	0,076	0,835	1
0,000	0,143	1	0,100	0,930	1
0,004	0,187	3	0,107	0,942	2
0,018	0,441	1	0,144	0,972	2
0,022	0,480	3	0,150	0,977	3
0,035	0,555	2	0,178	0,972	1
0,038	0,590	1	0,184	0,977	3
0,046	0,666	3	0,204	0,975	2
0,056	0,727	1	0,204	0,990	1
0,072	0,842	3	0,209	1,000	3
0,073	0,847	2			

Auch im Falle des Al-Alauns ging die Hydratation bis zu dem Moment vor sich, in welchem sich stabile Formen bildeten. Wir konnten nur Kristalle mit $^1/_2\,H_2O$-Molekül erhalten.

Die Änderung der Photostromstärke mit der Zunahme des Wassergehalts verlief nach demselben Gesetz wie im Falle des Kupfersulfats. Man kann dies aus der Fig. 3 und der Tabelle 2 ersehen. Das Verhältnis J_{max}/J_0 ist gleich 8,0; folglich ist der Al-Alaunkristall mit $^1/_2$ Wassermolekül 8,0 mal aktiver als ein solcher mit $^1/_4\,H_2O$-Molekül.

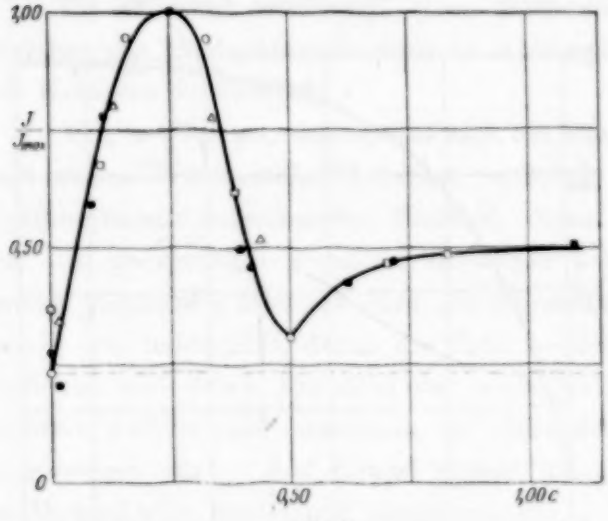


Fig. 4.

○ Versuch 1, ● Versuch 2, □ Verauch 3, △ Versuch 4, ■ Versuch 5.

§ 5. Versuche mit Mangansulfat. Die Strukturformel dieses Präparats ist nach der Wernerschen Theorie die folgende. $[Mn(OH_2)_6](SO_4, H_2O)$. Bei einer Erwärmung bleibt bei 200° C in diesem Präparat ein Wassermolekül zurück, das man mit großer Mühe nur bei einer Temperatur höher als 300° entfernen kann. Das Verhalten dieses Präparats

hinsichtlich der photoelektrischen Eigenschaften unterscheidet sich wesentlich von dem Verhalten der Stoffe, welche in den vorigen Paragraphen

Tabelle 3. $MnSO_4$.

c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=3{,}4\cdot10^{-12}$ Amp.	Zahl der Versuche	c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=3{,}4\cdot10^{-12}$ Amp.	Zahl der Versuche
0,000	0,234	1	0,340	0,774	4
0,000	0,273	2	0,391	0,621	3
0,000	0,364	3	0,400	0,496	5
0,015	0,206	5	0,419	0,456	2
0,015	0,345	4	0,440	0,567	4
0,088	0,590	2	0,500	0,310	1
0,106	0,674	3	0,620	0,425	5
0,110	0,780	5	0,705	0,470	3
0,135	0,800	4	0,717	0,470	2
0,165	0,945	1	0,830	0,187	1
0,254	1,000	2	1,100	0,507	5
0,329	0,943	1			

beschrieben wurden. Aus der Fig. 4 ist zu ersehen, daß die Photostromstärke mit der Zunahme des Wassergehalts bis zu einem Maximum wächst, dann ein scharfes Minimum aufweist und schließlich einen gewissen Grenzwert erreicht. Solch ein Verlauf der Photostromkurve weist darauf hin, daß wir es mit verschiedenen stabilen Gruppen zu tun haben; wahrscheinlich bilden sich zuerst photoaktivere Kristalle mit $^1/_4$ H_2O-Molekül — es wächst deswegen der Strom; dann bilden sich Kristalle mit $^1/_2$ H_2O-Molekül, welche weniger photoaktiv sind als die $^1/_4$ H_2O-Molekülkristalle, — der Photostrom nimmt dann ab. Später bilden sich wahrscheinlich Kristalle mit 1 Wassermolekül, die photoaktiver sind als diejenigen mit $^1/_2$ Wassermolekül, aber beträchtlich weniger aktiv als die $^1/_4$ H_2O-Molekülkristalle.

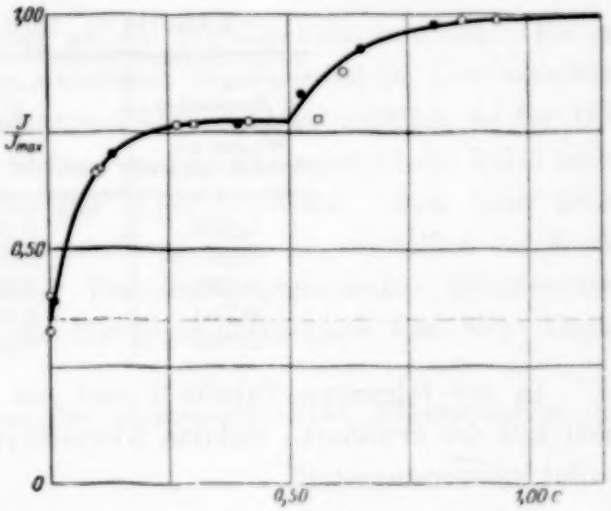


Fig. 5.

□ Versuch 1. ○ Versuch 2. ● Versuch 3.

Die Versuchsergebnisse für dieses Präparat sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Es ist interessant zu bemerken, daß die Stromkurve

Tabelle 4. $MnSO_4$.

c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=7{,}8.10^{-13}$ Amp.	Zahl der Versuche	c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=7{,}8\ 10^{-13}$ Amp.	Zahl der Versuche
0,000	0,324	2	0,414	0,773	2
0,000	0,403	1	0,525	0,831	3
0,010	0,317	3	0,560	0,776 (?)	1
0,094	0,665	2	0,615	0,880	2
0,101	0,671	1	0,650	0,927	3
0,130	0,701	3	0,806	0,978	3
0,267	0,768	2	0,861	0,990	2
0,300	0,767	1	0,881	0,990	1
0,392	0,765	3			

der Fig. 4 für das Mangansulfat einen typischen Verlauf, welcher am häufigsten beobachtet wird, darstellt. Es können jedoch Bedingungen eintreten, welche wir zwar nicht klarlegen konnten, wenn sofort entweder $^1/_2\,H_2O$-Kristalle oder $1\,H_2O$-Kristalle gebildet werden. In der Fig. 5 und in Tabelle 4 ist der Stromkurvenverlauf für drei Fälle der aufeinanderfolgenden Bildung von einem $^1/_2H_2O$- und $1\,H_2O$-Kristall, in der Fig. 6 und in Tabelle 5 der Stromkurvenverlauf für einen beobachteten Fall einer sofortigen Bildung von $1\,H_2O$-Kristallen dargestellt. Die gezeichneten Kurven lassen sich mit Hilfe der Gleichung (1) darstellen.

Tabelle 5. $MnSO_4$.

c in Bruchteilen eines Moleküls Wasser pro Molekül Präparat	$\frac{J}{J_{max}}$ $J_{max}=1{,}3.10^{-12}$ Amp.
0,000	0,367
0,207	0,771
0,503	0,922
0,716	0,973
0,967	1,000

In der folgenden Tabelle 6 sind die relativen Größen der Photoaktivität der erwähnten stabilen Kristallhydratgruppen für das Mangansulfat zusammengestellt.

Tabelle 6. $MnSO_4$.

	$\frac{J(MnSO_4.H_2O)}{J(MnSO_4)}$	$\frac{J(2\,MnSO_4.H_2O)}{J(MnSO_4)}$	$\frac{J(4\,MnSO_4.H_2O)}{J(MnSO_4)}$
Kurve 4 . . .	2,13	1,32	4,25
Kurve 5 . . .	2,85	2,22	—
Kurve 6 . . .	2,73	—	—

In dieser Tabelle muß man das Auseinandergehen der Werte wahrscheinlich auf eine gewisse Unbestimmtheit des Anfangswertes des Photostromes zurückführen, welche wegen der Dauer des Versuches schwer zu vermeiden war; denn es war unmöglich, für eine Kurve eine genügend dichte Verteilung von Ablesungspunkten zu erhalten. Der Versuch dauert mehr als 10 Stunden, und die Gestalt der Kurve konnte nur nach wiederholten Beobachtungen an verschiedenen Tagen festgelegt werden. Es versteht sich von selbst, daß man unter solchen Umständen auf die volle Identität der Versuchsbedingungen nicht rechnen kann.

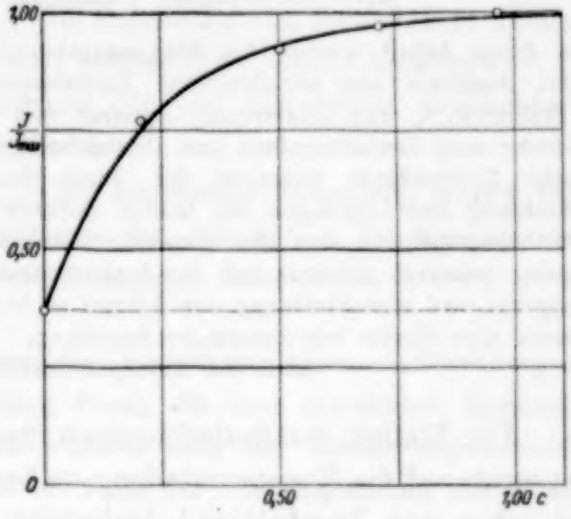


Fig. 6.

§ 6. Die beschriebenen Versuche weisen unzweifelhaft darauf hin, daß die Wernersche Theorie der räumlichen Anordnung der neutralen Elemente des Komplexes nur eine mehr oder weniger grobe Annäherung an die Wirklichkeit vorstellt. Es ist sehr wohl möglich, daß die verschiedenen Wassermoleküle eine verschiedene Rolle spielen; einige Wassermoleküle nehmen wirklich an der Bildung des Kernkomplexes teil, andere spielen im Gegenteil die Rolle eines Klebmaterials bei der Bildung der Kristallhydrate. Man kann diese Frage nur nach sukzessiver Untersuchung aller Eigenschaften der Komplexe und mittels mannigfacher Untersuchungsmethoden beantworten. Es dürfte in dieser Hinsicht die Röntgenspektroskopie eine nicht kleine Rolle spielen.

Die weitere Untersuchung der photoelektrischen Eigenschaften der Komplexe wird fortgesetzt.

Moskau, Physikalisches Institut der I. Universität.

Einfluß der Entladungsform auf die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum.

Von **D. Nasledow und T. Kačura** in Kiew.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1927.)

In dieser Arbeit wurden die Röntgenstrahlungen einer Röhre studiert, die durch drei Apparate von verschiedener Entladungsform gespeist wurde: durch den „Stabilivolt"-, den „Hartstrahl"-Apparat und durch eine gemischte Apparatur, welche nach Entladungsform dem „Stabilivolt" nahesteht. Es ergaben sich wesentliche Unterschiede zwischen der durch den „Hartstrahl"-Apparat gelieferten Strahlung und derjenigen der beiden anderen Apparate. Mikrophotogramme der Strahlungsspektren und die Gesamtintensitäten der Strahlungen wurden untersucht; letzteres geschah mit der Ionisierungsmethode. Durch den „Hartstrahl"-Apparat wird eine Strahlung von 1,5 mal so kleiner Gesamtintensität geliefert, wie durch eine Quelle von konstanter Spannung. Die Strahlungsqualität wurde auch nach der Absorptionsmethode studiert.

Der Einfluß der Entladungsform des die Röntgenröhre speisenden Apparats auf die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum ist schon von Dauvillier[1] beobachtet worden. Er untersuchte die Energieverteilung in Strahlungsspektren einer Elektronen- und einer Ionenröhre bei deren Betrieb durch einen Apparat mit sinusoidaler Wechselspannung, einen Induktorapparat und eine Anlage mit konstanter Spannung. Die Spannung, mit der Dauvillier arbeitete, war von der Größenordnung 50 kV; er untersuchte also Strahlungen, die bei niedrigen Spannungen erzeugt wurden. Die Messungen wurden nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Die Ergebnisse gestalteten sich folgendermaßen: die Gesamtintensität des kontinuierlichen Röntgenspektrums ist annähernd die gleiche bei der Arbeit mit sinusoidaler Wechselspannung und mit einem Induktor (bei derselben Röhre und einer bestimmten Stromstärke in der letzteren); im Falle der konstanten Spannung ist die Gesamtintensität wesentlich größer. Außerdem wird im letzteren Falle die dem Energiemaximum im Spektrum entsprechende Wellenlänge λ_{max} nach kürzeren Wellen verschoben: die Folge ist, daß die Strahlung der durch eine Quelle von konstanter Spannung betriebenen Röhre einen höheren Prozentsatz harter Strahlen enthält. Letzteres wurde sowohl für die Ionen- als auch für die Elektronenröhre festgestellt.

[1] R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier, La physique des Rayons X, 1921, S. 22.

Ferner studierte Glocker[1] dieselbe Frage im Falle höherer Spannungen; er untersuchte die Strahlung einer Elektronenröhre bei 167 kV unter Anwendung von 0,5 mm-Cu-Filter. Die Strahlungsspektren wurden mittels des Seemannschen Spektrographen aufgenommen und mittels des Mikrophotometers von Hartmann photometriert. Dabei untersuchte Glocker dieselben Apparatearten wie Dauvillier, namentlich einen Gleichspannungsapparat, einen Induktor und einen Apparat mit sinusförmiger Wechselspannung. Die Ergebnisse von Dauvillier konnte Glocker für hohe Spannungen und gefilterte Strahlung bestätigen.

Es sei hier die Verschiedenheit der von den beiden Beobachtern angewendeten Methoden hervorgehoben:

Die Verschiebung der λ_{max} bei konstanter Spannung wurde von Glocker auch durch Bestimmungen der Absorption in Messing von Strahlung, die keiner spektralen Zerlegung unterworfen wurde, nachgewiesen.

Glocker verglich des weiteren die Gesamtintensitäten von Strahlungen, die beim Betrieb derselben Röhre durch die drei erwähnten Apparate erzeugt wurden; die Messungen wurden nach der Ionisierungsmethode ausgeführt. Es ergab sich, daß im Falle der Gleichspannung die Intensität 1,5 mal so groß ist wie beim Induktor, und 1,6 mal so groß wie bei sinusförmiger Wechselspannung.

Müller[2], der eine eingehende experimentelle Untersuchung aller erwähnten Fragen unternahm, ist teilweise zu analogen Schlüssen gekommen. Er studierte außerdem das Gesetz der Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum; es ergab sich, daß für die Energieverteilung die Behnkensche Formel[3] Geltung hat.

Den hier gestreiften Fragen kommt eine große wissenschaftliche sowie praktische Bedeutung zu. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die geschilderten Ergebnisse an anderen Röntgenapparaten nachzuprüfen, die weit verbreitet sind und eigenartige Entladungsform haben.

Apparatur. Es wurden drei Röntgenapparate untersucht: 1. Transformatorapparat „Stabilivolt“ der Firma Siemens & Halske mit Kondensatoren und zwei Elektronengleichrichtern; 2. Transformatorapparat „Hartstrahl“ der Firma „Sanitas“ mit besonderem Generator des die Primärwicklung des Transformators versorgenden Stromes von 100 Perioden;

---

[1] R. Glocker, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahl. **32**, 174, 1924, 1. Kongreßheft; ZS. f. techn. Phys. **7**, 434, 1926, Nr. 9.

[2] Max Müller, ZS. f. Phys. **28**, 146, 1924.

[3] H. Behnken, ebenda **3**, 48, 1920; **4**, 241, 1921.

3. eine zusammengesetzte Apparatur, bestehend aus Kondensatoren und zwei Elektronengleichrichtern der „Gleichspannungs-Symmetrie"-Anlage der Firma Reiniger und dem Transformator vom „Hartstrahl"-Apparat, betrieben mit sinusförmigem Strom von 50 Perioden.

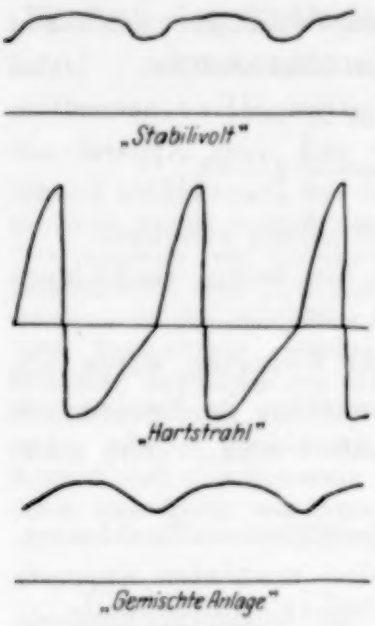


Fig. 1.

Der zweite der genannten Apparate liefert einen Strom von 100 Perioden. Wie von Karolus[1] festgestellt worden ist, wird die Intensität und die Energieverteilung im Spektrum in keiner Weise durch die Stromfrequenz beeinflußt. Dieser Umstand findet auch darin Ausdruck, daß die Stromfrequenz in der Behnkenschen Formel fehlt.

Die drei Apparate werden durch Entladungsformen charakterisiert, deren Kurven in der Fig. 1 dargestellt sind. Es sei besonders auf die Entladungsform des „Hartstrahl"-Apparats aufmerksam gemacht.

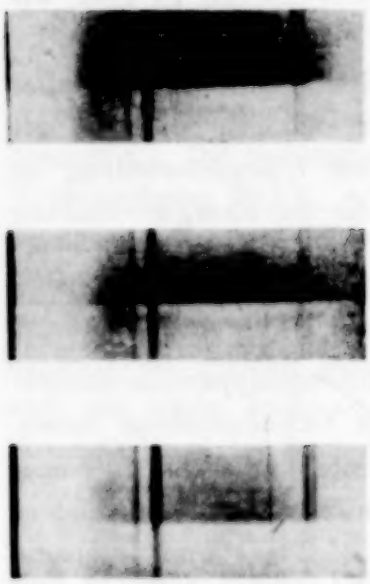


Fig. 2.

Alle Untersuchungen wurden mit derselben Röhre, namentlich mit einer Elektronenröhre der Firma Müller vom Typus „Großmetro" mit Wolframantikathode ausgeführt.

Bei derartigen Untersuchungen ist die Erzeugung völlig gleicher Spannung an der Röhre beim Übergang von einem Apparat zum anderen äußerst wichtig. In unserer Arbeit maßen wir die Spannung an der Röhre mittels einer Kugelfunkenstrecke; der Durchmesser der Kugeln betrug 125 mm, die Funkenstrecken ließen sich mit einer Genauigkeit von 0,1 mm bestimmen, was Fehlergrenzen von der Größenordnung von 1% entspricht. Die Kugelfunkenstrecke wurde unmittelbar mit den Zuleitungen

[1] A. Karolus, Ann. d. Phys. **72**, 595, 1923.

zur Röntgenröhre verbunden. Die Spannung wurde nach den Tabellen des American Institute of Electrical Engineers berechnet.

Die Spektren wurden mittels eines Spektrographen vom Seemannschen Typus aufgenommen und mittels eines Mikrophotometers von Koch photometriert.

Untersuchungsergebnisse. Die Fig. 2 enthält die mittels des Spektrographen nach Seemann bei 150 kV (max.) an der Röhre und bei 2 mA aufgenommenen Strahlungsspektren. Die beiden Aufnahmen der Fig. 2a beziehen sich auf Strahlung, die beim Betrieb der Röhre mit dem „Stabilivolt"-Apparat erzeugt wurde; die obere Aufnahme charakterisiert die ungefilterte, die untere die gefilterte (0,5 mm Cu + 1 mm Al) Strahlung. Die Fig. 2b stellt die Strahlungsspektren unter genau denselben Bedingungen mit dem „Hartstrahl"-Apparat, die Fig. 2c diejenigen mit der gemischten Apparatur dar. Die Expositionsdauer war in allen Fällen die gleiche und betrug 15 Min. Auch die Bedingungen der Entwicklung waren völlig gleich; alle sechs Spektrenaufnahmen wurden gleichzeitig entwickelt.

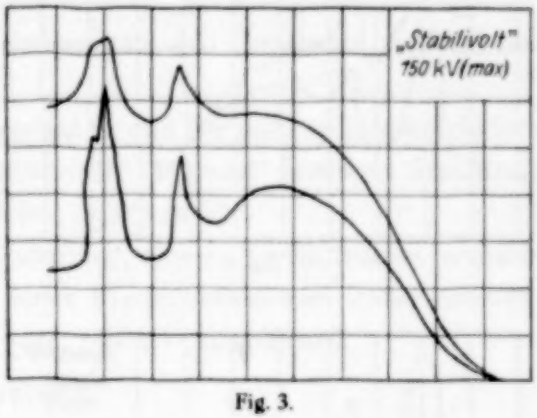


Fig. 3.

Zur Charakterisierung der Energieverteilung in den Spektren wurden deren Photogramme mittels des Kochschen Mikrophotometers ausgewertet[1]. Die Kurven der Energieverteilung in den Spektren der Fig. 2a sind in der Fig. 3 wiedergegeben; die obere Kurve bezieht sich auf ungefilterte, die untere auf gefilterte Strahlung. Die Fig. 4 und 5 stellen entsprechend die Kurven der Energieverteilung in den Spektren der Fig. 2b und 2c dar.

Man erkennt, daß die Energieverteilung in den Spektren der unter Verwendung verschiedener Apparate erzeugten Strahlungen verschieden ist. Weniger bedeutend sind die Unterschiede zwischen den Kurven der Fig. 3 und 5; dies wird dadurch verständlich, daß auch die entsprechenden

[1] Die Photogramme wurden im Physikalisch-Technischen Röntgeninstitut zu Leningrad dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. N. Seljakow ausgewertet, dem wir auch an dieser Stelle unseren tiefsten Dank aussprechen möchten.

Entladungsformen einander ziemlich nahestehen, wie es aus der Fig. 1 zu erkennen ist. Bei der gemischten Apparatur erreichen die Spannungsschwankungen höhere Werte; die wahrscheinliche Erklärung liegt in der ungenügenden Kapazität der Kondensatoren dieser Anlage. Die Entladungsform des „Stabilivolt"-Apparats nähert sich mehr der idealen Kurve. Hingegen unterscheidet sich die Energieverteilung in dem am „Hartstrahl"-Apparat erhaltenen Strahlungsspektrum wesentlich von den beiden ersteren. Dies wird ohne weiteres verständlich, wenn man die eigenartige Entladungsform dieses Apparats in Betracht zieht (siehe Fig. 1).

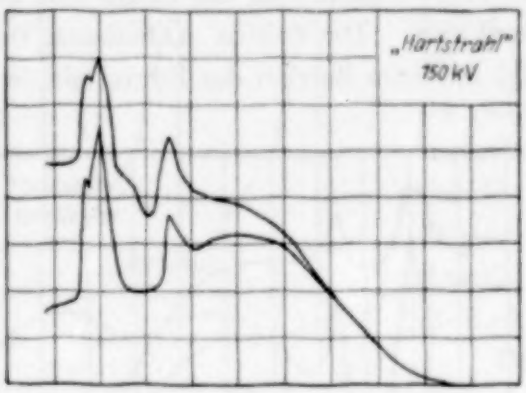


Fig. 4.

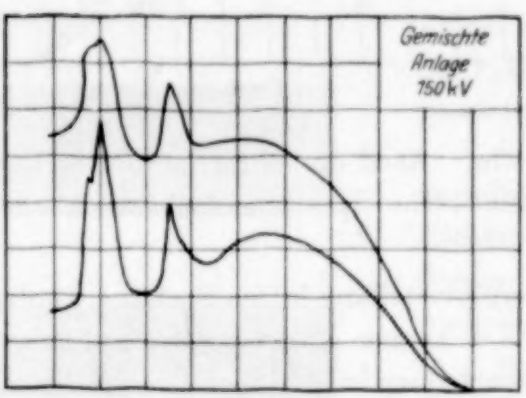


Fig. 5.

Die Lage des Energiemaximums in den Kurven der Fig. 3 und 5 ist fast die gleiche. Was diejenigen der Fig. 4 betrifft, so ist die Lage des Energiemaximums nach längeren Wellen verschoben; besonders deutlich tritt dieser Umstand an den Spektren der gefilterten Strahlung zutage. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, kamen Dauvillier und Glocker zu ähnlichen Resultaten bei der Untersuchung anderer Röntgenapparate.

Die durch Kondensatorenapparate gelieferten Strahlungen enthalten also einen höheren Prozentsatz an harten Strahlen.

Diese Schlußfolgerung fanden wir bestätigt für gefilterte unzerlegte Strahlung bei Messungen von deren Absorptionskoeffizienten an Al nach der Ionisierungsmethode.

Zu diesem Zwecke bedienten wir uns einer Fingerhutionisationskammer.

Die nachstehende Tabelle enthält die Messungsergebnisse; hier ist μ der Absorptionskoeffizient von Al, $d_{1/2}$ die Halbwertsschicht in Millimeter und λ_{eff} die effektive Wellenlänge in Ångström-Einheiten.

Man erkennt, daß der „Stabilivolt“ und die gemischte Anlage Strahlungen von analoger Zusammensetzung liefern. Die effektive Wellenlänge λ_{eff} ist für den „Hartstrahl“-Apparat größer als für die beiden ersteren.

Tabelle 1. 150 kV (max.); 0,5 mm Cu + 1 mm Al.

Apparat	μ	$d_{1/2}$	λ_{eff}
Stabilivolt	0,655	10,6	0,180
Hartstrahl	0,850	8,2	0,230
Gemischte Anlage . .	0,655	10,6	0,180

Das Ergebnis deckt sich mit denjenigen des Studiums der Mikrophotogramme.

Nach angenäherten Berechnungen auf Grund der mikrophotometrischen Aufnahmen ist die durch den „Stabilivolt“-Apparat erzeugte Strahlung 1,5 mal so intensiv wie diejenige beim „Hartstrahl“.

Zwecks einer genaueren Bestimmung dieses Verhältnisses wurden nun Ionisierungsmessungen mittels einer Fingerhutkammer unternommen; die Messungen wurden bei 120 kV und 150 kV ausgeführt.

Tabelle 2.

Bedingungen / Apparat	120 kV; 2 mA	150 kV; 2 mA
Stabilivolt	1,782	2,268
Hartstrahl	1,188	1,447
$\frac{\text{Stabilivolt}}{\text{Hartstrahl}}$	1,50	1,57

In der Tabelle werden der Stärke des Ionisierungsstromes — also auch der Gesamtintensität der Röntgenstrahlung — proportionale Zahlen angegeben. Die untere Spalte enthält das Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei der Stromversorgung durch den „Stabilivolt“- und den „Hartstrahl“-Apparat.

Der Mittelwert aus zwei Bestimmungen beträgt 1,53. Wir sind also zu derselben Zahl gelangt, wie beim Studium der Mikrophotogramme.

Zusammenfassung. Es wurde die Energieverteilung in Spektren der Röntgenstrahlung verglichen, die durch drei verschiedene Röntgenapparate mit verschiedener Entladungsform geliefert wurde, namentlich durch den „Stabilivolt“-, den „Hartstrahl“-Apparat und durch eine gemischte Röntgenanlage.

Es ergab sich, daß der erstere und letztere Apparat Strahlungen von analoger Zusammensetzung lieferten, während die Strahlung beim „Hartstrahl"-Apparat bedeutende Abweichungen aufwies.

Nach Ionisierungsmessungen ist die Intensität beim „Hartstrahl" 1,53 mal so klein wie beim „Stabilivolt"-Apparat, der eine fast völlig konstante Spannung liefert; die dem Energiemaximum im kontinuierlichen Spektrum entsprechende Wellenlänge ist beim „Hartstrahl" nach längeren Wellen verschoben. Letzteres wurde sowohl bei Messungen des Absorptionskoeffizienten, als auch durch unmittelbare Betrachtung der Mikrophotogramme festgestellt.

Zum Schlusse möchten wir unseren tiefsten Dank aussprechen dem Leiter des Laboratoriums, in welchem diese Arbeit ausgeführt worden ist, dem Herrn Prof. Dr. W. K. Roché, für die Aufmerksamkeit, die uns von seiner Seite zuteil wurde, sowie dem Direktor des Instituts, Herrn G. P. Teslenko, für die technischen Möglichkeiten zur Ausführung dieser Arbeit.

Kiew, Röntgen-physikal. Laborat. d. Röntgeninst., März 1927.

Über die fortschreitende Bewegung eines Piezoquarz-Kristalls im elektrischen Felde.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **S. J. Hirschhorn** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1927.)

Es wird folgende neue Erscheinung kurz beschrieben: Ein Piezoquarz-Kristall bewegt sich im hochfrequenten Felde fortschreitend, wenn die Frequenz des Wechselfeldes derjenigen des Kristalls gleicht.

Bei den Versuchen mit einem Piezoquarz-Kristall habe ich folgende Beobachtung machen können:

Wenn man den Kristall unsymmetrisch zwischen den Belegungen des Kondensators, denen ein Hochfrequenzwechselstrom zugeleitet wird, anordnet und die Reibung des Kristalls an den Belegungen auf ein Minimum herabsetzt, so bewegt sich der Kristall fortschreitend, falls die Frequenz des Stromes derjenigen des Kristalls genügend nahe kommt; und zwar sucht der Kristall eine symmetrische Lage einzunehmen (Fig. 1).

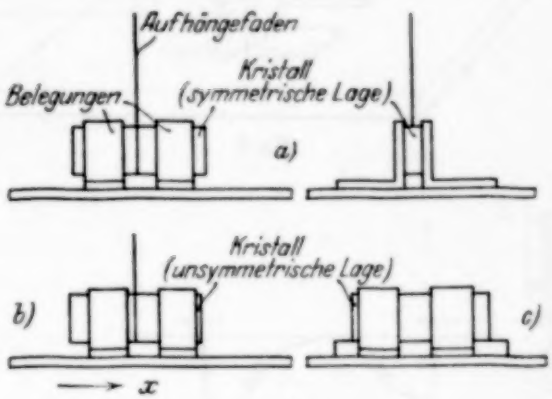


Fig. 1.

Es wurde dabei folgendes bemerkt: Wenn der Kristall an einem Faden aufgehängt ist, so kommt er bei der Resonanzfrequenz in die Lage *a*, bei weiterer Änderung der Frequenz kehrt er wieder in die Lage *b* zurück, die im folgenden Normalstellung genannt wird. Wenn der Kristall nicht aufgehängt wird, so erhält er in der Resonanz einen so kräftigen Stoß, daß er aus der Lage *b* in die Lage *c* übergeht, wobei die Symmetrie in umgekehrter Richtung verletzt wird.

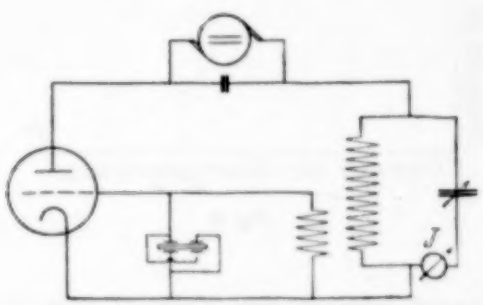


Fig. 2.

Besonders stark tritt diese Erscheinung bei der Untersuchung an der zweiten Harmonischen ($\lambda_2 = 1539$ m) auf; viel schwächer an den übrigen Harmonischen.

Die Erscheinung erhielt ich unter folgenden Bedingungen:

Ein Piezoquarz-Kristall ($28 \times 10 \times 3$ mm, $\lambda = 3078$ m) wurde in den Gitterkreis parallel der Erregungsspule eingeschaltet (Fig. 2). Die Elektronenröhre (Generator) war der Typ G_2 des Schwachstromtrusts. Die Belegungen des Kondensators sind in der Fig. 3 abgebildet; der Kristall war an einen ungedrillten Faden aufgehängt.

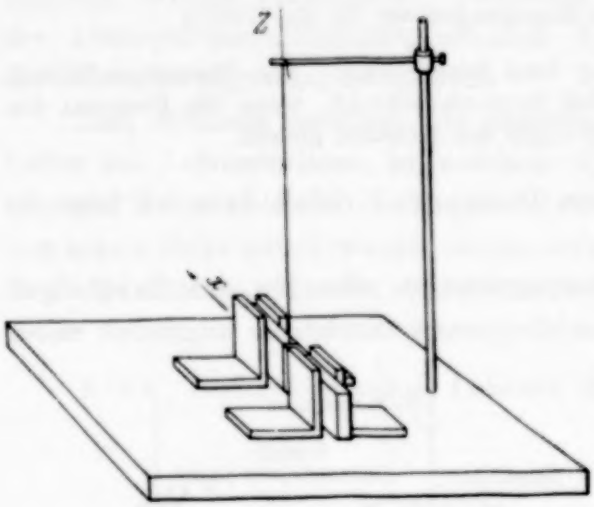


Fig. 3.

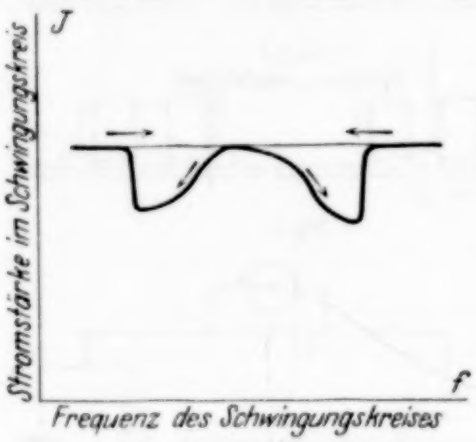


Fig. 4.

Ordnet man den Kristall symmetrisch an in bezug auf Kondensatorplatten (Lage *a*, Fig. 1), so verlaufen die Erscheinungen normal, d. h. bei einer passenden Frequenz erleidet der Strom im Kreise gewisse Änderungen, wobei der Kristall in Ruhe bleibt; ändert man aber die Symmetrie in irgend einer Richtung, so bewegt sich der Kristall bei der Resonanzfrequenz in die Richtung *x*, eine symmetrische Lage anstrebend. Dabei ändert sich der Strom im Kreise normal.

Die größte Ablenkung wird bei der maximalen Änderung des Stromes erhalten; darauf kommt der Kristall plötzlich in die normale Lage. Wird diese Stromstärke nicht überschritten, so verbleibt der Kristall dauernd in abgelenkter Lage. Dabei wurde eine Art Ziehen beobachtet: die Ablenkungen des Kristalls werden immer eindeutig durch die Stromänderung bestimmt (Fig. 4).

Ferner wurde auch eine Drehung um die Achse Z (Fig. 3) beobachtet; diese Erscheinung wurde bei der Lage des Kristalls erhalten, die aus der Fig. 5 ersichtlich ist, während die Entfernung zwischen dem Kristall und den Platten sehr gering war. Dabei drehte sich der Kristall in die Richtung y, worauf er wieder in die normale Lage zurückkehrte.

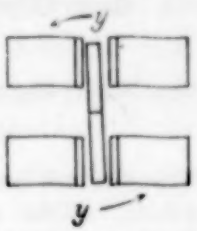


Fig. 5.

Die Arbeit wird unter der Leitung des Chefs des Radiolaboratoriums des Instituts der Volkswirtschaft, Herrn Prof. M. W. Schuleikin, ausgeführt, welchem ich für die Anregung und die Leitung meinen innigsten Dank schulde.

Moskau, den 14. April 1927.

Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen.

Von **W. D. Kusnezow** (in Gemeinschaft mit **N. A. Bessonow**) in Tomsk (Sibirien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1927.)

Experimentell wurde nachgewiesen, daß für Steinsalzkristalle das Verhältnis der Arbeit, welche zum Abschleifen gleich dicker Schichten von den Flächen (100), (110) und (111) mit gleichem Flächeninhalt nötig ist

$$U_{(100)} : U_{(110)} : U_{(111)} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

beträgt, und folglich auch die praktisch zu bestimmenden Oberflächenenergien dieser Flächen das gleiche Verhältnis aufweisen müssen.

§ 1. Zweck der Arbeit. In einer anderen Arbeit[1] habe ich nachgewiesen, daß es unmöglich ist, Steinsalz in Flächen rhombischer Dodekaeder und Oktaeder zu spalten. Die Spaltung ist nur in Kubusflächen möglich. Wenn man in der Fläche (110) spaltet, so erhält man statt einer Ebene eine stufenartige Oberfläche, wobei die Flächen der Stufen parallel den Flächen eines Kubus liegen. Der Flächeninhalt solch einer Oberfläche ist $\sqrt{2}$ mal größer als der Flächeninhalt der zu messenden Oberfläche. Bei der Spaltung in (111) erhält man eine Oberfläche mit pyramidalen Vorsprüngen und Vertiefungen, deren Flächeninhalt $\sqrt{3}$ mal größer ist als der Flächeninhalt der zu messenden Oberfläche.

Gemeinschaftlich mit W. M. Kudrjawzewa[2] bestimmte ich experimentell die Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen für die Fläche (100) und erhielt Werte, die der theoretischen Größenordnung gleichkamen. Bei der Spaltung in Flächen (110) und (111) war die Oberfläche nicht glatt und zeigte manchmal deutlich ausgebildete Stufen oder Pyramiden.

Die Theorie gibt für das Verhältnis der Oberflächenenergien der Flächen (100), (110) und (111) von Steinsalz die folgenden Werte:

$$\frac{\sigma'_{(110)}}{\sigma_{(100)}} = 2{,}50; \quad \frac{\sigma'_{(111)}}{\sigma_{(100)}} = 5{,}81. \tag{1}$$

Praktisch muß man dagegen bei der Bestimmung der Oberflächenenergien nach der Spaltungsmethode folgende Werte erhalten:

$$\frac{\sigma_{(110)}}{\sigma_{(100)}} = \sqrt{2} = 1{,}42; \quad \frac{\sigma_{(111)}}{\sigma_{(100)}} = \sqrt{3} = 1{,}73. \tag{2}$$

Der Zweck unserer Arbeit besteht eben darin, das Verhältnis (2) experimentell zu bestätigen.

---

[1] ZS. f. Phys. **42**, 905, 1927.

[2] Ebenda **42**, 302, 1927.

§ 2. Die Untersuchungsmethode. Die Spaltungsmethode konnte uns infolge ihrer geringen Genauigkeit nicht die gesuchten Verhältnisse geben. Wir mußten eine Methode auswählen, welche die Energie bestimmte, die zur Abtrennung eines Teiles des Kristalls vom anderen Teile notwendig ist, wenn auch nicht in absolutem, so doch in relativem Maße.

Als eine solche Methode kann man augenscheinlich diejenige des Kristallschleifens ansehen.

Vorläufig können wir uns noch keine klare Vorstellung von dem Sägeprozeß, z. B. mit einer Feile, und über den Schleifprozeß, z. B. mit Schmirgelpapier, machen. Wahrscheinlich kann man diesen Prozeß als Summe einer großen Zahl von elementaren Spaltungsprozessen längs der Spaltungsebenen ansehen. Möglicherweise setzt sich das Schleifen der Kristalle von NaCl mit scharf ausgeprägten Spaltungsebenen aus folgenden gleichzeitig verlaufenden beiden Vorgängen zusammen: 1. dem Herausdrehen der kleinen Würfel und 2. der Zerteilung der letzteren in kleinere Teile. Die Vorsprünge des Schmirgelpapiers greifen in die Vorsprünge des Steinsalzes ein, reißen und drehen die Kubusse sowie jeden rechteckigen Körper heraus, diese werden darauf durch den Druck, der den Kristall gegen das Papier preßt, zerkleinert.

Wir können die Arbeit, die zur Absprengung der Würfel notwendig ist, ausmessen, wenn uns die Kraft bekannt wird, mit welcher das schleifende Instrument gegen den Kristall bewegt werden muß. Die Arbeit, die zum Zerquetschen der Kristallteilchen notwendig ist, wird durch ein Gewicht ausgeführt, das den Kristall gegen das Papier preßt, und das während des Schleifens die ganze Zeit über auf und nieder springen muß. Die erste Arbeit muß von der Größe des druckausübenden Gewichts abhängen. Je größer dies Gewicht ist, um so größere Kraft ist zur Bewegung des schleifenden Instruments notwendig, doch geht dafür das Schleifen intensiver vor sich.

Zur Lösung der Schleiffrage müßte eine Reihe spezieller Untersuchungen ausgeführt werden, um so mehr, als man durch das Studium des Schleifprozesses an die Aufklärung des komplizierten und bisher nicht enträtselten Vorgangs der Außenreibung herantreten kann. Die Bestimmung der Arbeit, die beim Schleifen angewandt wird, kann der erste Schritt in dieser Richtung werden.

Wenn man tatsächlich das Schleifen als Spaltung in den Flächen (100) ansehen kann, so kann man auch für die Arbeiten $U_{(100)}$, $U_{(110)}$ und $U_{(111)}$, die zur Entfernung gleich dicker Schichten von gleich großen

Flächen (100), (110) und (111) eines Steinsalzkristalls notwendig sind, das folgende gegenseitige Verhältnis voraussetzen:

$$U_{(100)} : U_{(110)} : U_{(111)} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}. \qquad (3)$$

Dies folgt daraus, daß eben das gleiche Verhältnis der Arbeiten bei der Spaltung gleich großer Flächen (100), (110) und (111) herrschen muß.

Wenn wir die Fläche (110) schleifen, so müssen wir eine stufenartige Oberfläche erhalten, wobei die Größe der Stufen von der Größe der Vorsprünge des schleifenden Instruments abhängt. Genau ebenso muß beim Schleifen der Fläche (111) eine Oberfläche mit pyramidalen Vorsprüngen und Vertiefungen erhalten werden.

Beim Schleifen eines NaCl-Kristalls erhält man ein Pulver, das aus ungleichen Würfel- und Rechteckkörpern besteht, doch die größte Zahl dieser Teilchen hat ein gewisses bestimmtes Ausmaß. Mikroskopische Untersuchung des beim Schleifen mit Schmirgelpapier Nr. 00 erhaltenen Pulvers zeigte, daß die Größenordnung der Teilchen 10^{-4} bis 10^{-5} cm war.

§ 3. Anordnung und Ausführung der Versuche. Eine runde Metallschachtel A (Fig. 1) wurde mit dem Boden an eine vertikale Achse befestigt, auf welcher ein Zahnrädchen angebracht war. Vermittelst einer Wurmübertragung, die durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt wurde, konnte sich die Schachtel gleichmäßig drehen und vollendete eine volle Drehung in 15 bis 20 Sekunden; die Schachtel ließ sich durch einen abnehmbaren Zinkdeckel *B* mit vorspringendem Stab *C* verschließen.

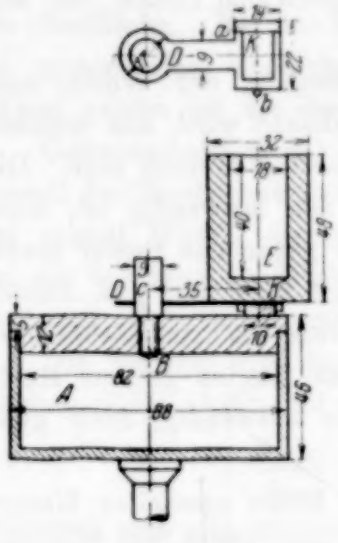


Fig. 1.

Auf den Deckel *B* wurde Schmirgelpapier Nr. 00 angeklebt. Zu diesem Zwecke wurde der Diskus *B* abgenommen, der Stab *C* aus ihm herausgeschraubt und auf die Oberfläche des Diskus nach vorhergehender Erwärmung eine dünne Schicht Mendelejewschen Kittes aufgetragen; darauf wurde der Diskus an die Kehrseite von Schmirgelpapier angepreßt und dessen überschüssige Teile nachher abgeschnitten.

Der Steinsalzkristall *K* befand sich unter der Metallplatte *D*, die mit einem Loche für den Stab *C* versehen war. Die Platte *D* hatte an der einen Seite einen Vorsprung *a* und an der anderen Seite eine Öse *b*.

An die Platte D war ein dickwandiger Bleizylinder E festgelötet, um den Kristall gegen das Schmirgelpapier zu drücken. Anfangs war es vorgesehen, das Gewicht des Zylinders durch Anfüllen mit Schrot zu verändern, doch erwies sich dies als überflüssig. Das Gewicht des Zylinders betrug 367 g. Der Kristall wurde immer so eingestellt, daß die Entfernung von der Drehachse bis zum Zentrum des Kristalls 3,5 cm betrug. An der Öse b war ein Faden befestigt, der über ein Blockrad gelegt war und an seinem Ende eine Schale für Gewichte besaß.

Wenn der Motor in Bewegung gesetzt wurde, so bewegte sich der Diskus B mit dem Schmirgelpapier am Kristall, so daß dessen Oberfläche abgeschliffen wurde. Auf die Schale wurden Gewichte gelegt, die zusammen mit der Schale gewöhnlich $P = 290$ g betrugen. Die Drehgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß das Gewicht die Reibungskraft des Schmirgelpapiers gegen den Kristall kompensierte, d. h. daß die Zentrallinie der Platte senkrecht zum Faden lag.

Aus Steinsalzkristallen (aus den Welizka-Bergwerken) wurden Platten parallel den Flächen (100), (110) und (111) ausgesägt. Die Platte wurde vor dem Versuch gewogen, darauf wurde sie in den Apparat gesetzt und nach einigen Umdrehungen des Diskus von neuem gewogen. Bei jeder Platte wurde diejenige Oberfläche, die von dem Schmirgelpapier berührt wurde, vorher ausgemessen.

§ 4. Die Formel zur Berechnung des Arbeitsverhältnisses. Die Aufgabe der Untersuchung bestand in der Bestimmung des Arbeitsverhältnisses $U_{(100)}$, $U_{(110)}$ und $U_{(111)}$, das zum Abschleifen gleich dicker Schichten von den Flächen (100), (110) und (111) mit dem Flächeninhalt 1 cm² notwendig ist.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein: M Masse der abgeschliffenen Schicht, $d = 2{,}15$ g/cm³ die Dichte von Steinsalz, s der Flächeninhalt der abzuschleifenden Kristalloberfläche, h die Dicke der abgeschliffenen Schicht, $r = 3{,}5$ cm die Entfernung vom Kristallzentrum bis zur Drehungsachse, n die Anzahl der vollen Umdrehungen des Diskus, U_1', U_1'' und U_1''' die Arbeiten, die zum Abschleifen einer Schicht von der Dicke h und dem Flächeninhalt s von den Flächen (100), (110) und (111) notwendig sind, U', U'', U''' die Arbeiten, die zur Entfernung einer Schicht von der Dicke 1 cm und dem Flächeninhalt 1 cm² von den Flächen (100), (110) und (111) gebraucht werden.

Die Dicke der abgeschliffenen Schicht drückt sich aus:

$$h = \frac{M}{s\,d}. \tag{4}$$

Die Arbeit des Gewichts P (Schale und Gewichte) in n Umdrehungen

$$U_1 = 2\pi r n P \tag{5}$$

schleift von einer Fläche mit dem Flächeninhalt s die Dicke h ab.

Die Arbeit zur Entfernung einer Schicht von der Dicke 1 cm und dem Flächeninhalt 1 cm² ist gleich

$$U = \frac{U_1}{s h} = 2\pi r d \frac{n P}{M}. \tag{6}$$

Für jede Fläche muß die Arbeit U eine konstante Größe sein und daher muß bei gleichbleibendem r

$$\frac{P n}{M} = \alpha = \text{const} \tag{7}$$

werden. Das Arbeitsverhältnis bei verschiedenen Flächen ist

$$U' : U'' : U''' = \alpha' : \alpha'' : \alpha'''. \tag{8}$$

Der Versuch besteht folglich im Ausmessen von P, n und M.

Die Formel (7) kann man aus anderen Erwägungen erhalten. Die Dicke h der abgeschliffenen Schicht verhält sich proportional zur Arbeit und umgekehrt proportional zum Flächeninhalt s

$$\beta h = \frac{2\pi r n P}{s}, \tag{9}$$

wo β der Koeffizient der Proportionalität ist. Da $M = s h d$ ist, so erhält man aus (9)

$$\frac{P n}{M} = \frac{\beta}{2\pi r d} = \alpha = \text{const}. \tag{10}$$

Die Größe α muß bei einer bestimmten Schleifart für jede Fläche eine konstante Größe sein. Der Wert α hängt von der Schleifart ab, d. h. vom Grade der Zerkleinerung der zu entfernenden Substanz. Je größer das Pulver ist, um so kleiner ist α. Je gröber das Schmirgelpapier ist, je neuer es ist, d. h. je intensiver es schleift, um so geringer ist der Wert von α. Die Größe α hängt von der allgemeinen Oberfläche der Pulverteilchen ab, die beim Schleifen erhalten werden. Je gröber die Teilchen sind, um so kleiner ist ihre Oberfläche bei gleicher Masse und um so weniger Arbeit ist zur Entfernung einer bestimmten Schicht notwendig.

Frisches Schmirgelpapier hat grobe Körner, die den Kristall intensiv kratzen und große Körner von ihm abspalten. Im Verlauf des Schleifens werden die groben Körner des Papiers entfernt, das Papier wird, seiner Struktur nach feiner, das zu entfernende Pulver wird ebenfalls feiner und die Größe von α wächst.

Zur Berechnung der Arbeitsverhältnisse werden wir die Formel (8) benutzen, wobei die Größe α aus den Versuchen bestimmt wird.

§ 5. Die Resultate. 1. Fläche (100). In Tabelle 1 sind die Resultate der ersten Versuche mit dem Schleifen von Platten, die parallel der Fläche (100) ausgesägt wurden, angeführt. Das Abwiegen der Versuchsprobe vor und nach dem Schleifen wurde mit einer Genauigkeit bis 0,5 mg unternommen. In den späteren Versuchen wurde das Abwägen nach der Methode der Unter- und Überbelastung mit 0,01 mg Genauigkeit ausgeführt.

Tabelle 1. Fläche (100).

Nr. der Proben	S (cm²)	n Umdr.	P (g)	M (mg)	α'
1	1,44	20	290	22	260
1	1,44	30	290	29	300
2	1,42	20	290	20	290
2	1,42	30	290	27	320
3	1,49	10	290	9	320
3	1,49	10	290	8,5	340
4	0,36	10	290	10	290
4	0,36	10	290	9,5	305
5	0,86	10	290	10	290
5	0.86	10	290	9,5	305

Mittel: $\alpha' = 303 \pm 5$.

Wahrscheinliche Fehlergrenzen der einzelnen Beobachtungen $= \pm 14$.

Die wahrscheinliche Fehlerquelle wurde nach der Formel

$$\varphi = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{S}{n-1}}$$

berechnet, wo S die algebraische Summe der Quadrate der einzelnen Resultatsabweichungen vom arithmetischen Mittel und n die Zahl der Beobachtungen ist. Aus der Formel (7) geht hervor, daß die Größe $\alpha = \frac{n P}{M}$ nicht vom Flächeninhalt s der Platte abhängt. Um dies nachzukontrollieren, nahmen wir die Proben Nr. 3, 4 und 5 mit verschiedenem Flächeninhalt. Versuche mit diesen Proben ergaben innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte für α. Überhaupt sprechen alle Versuche dafür, daß α nicht von s abhängt.

Fehler beim Bestimmen von α konnten hauptsächlich davon herrühren, daß zufälligerweise vom Kristall ein unnormal großer Splitter abgesprengt wurde, welcher M vergrößerte und α verkleinerte. Der Oberflächenzustand des Schmirgelpapiers übte ebenfalls bedeutenden Einfluß auf die Resultate aus. Je mehr die Oberfläche gearbeitet hatte, um so

größer wurde der Wert von α. Nach dem Ersatz des abgeschliffenen Papiers durch neues erhielt man sofort eine Verringerung von α.

In Tabelle 2 ist die zweite Versuchsserie mit der Fläche (100) angeführt. Hier geschah das Abwägen mit einer Genauigkeit bis 0,01 mg.

Tabelle 2. Fläche (100). $P = 290$ g.

Nr. der Proben	S (cm²)	n Umdr.	N Umdr./Min.	M (mg)	α'
3	1,50	10	3,5	9,53	304
6	1,07	11	3,9	10,95	292
6	1,07	10	3,7	9,89	293
6	1,07	10	4,2	9,99	290
6	1,07	20	4,3	20,05	289
6	1,07	20	3,5	19,04	304
6	1,07	30	4,0	29,06	299
6	1,07	30	3,9	33,86	257
7	1,19	30	3,5	26,56	327
7	1,19	30	3,9	24,55	352
7	1,19	30	4,0	30,37	288
7	1,19	31	3,5	31,24	288

Mittel: $\alpha' = 299 \pm 5$.

Wahrscheinliche Fehlergrenzen der einzelnen Beobachtungen $= \pm 16$.

Außerdem wurde bei diesen Versuchen die Zahl der Umdrehungen des Schmirgelkreises in einer Minute gemessen. In der Tabelle ist diese Zahl der Umdrehungen mit N bezeichnet. Das Gewicht P blieb bei allen Versuchen gleich 290 g.

Wir wollten auch den Einfluß der Bewegungsgeschwindigkeit des schleifenden Papiers auf das Resultat klarlegen, doch konnten wir hier keine Gesetzmäßigkeit herausfinden. Mit einiger Vorsicht kann man sagen, daß α nicht von der Geschwindigkeit abhängt. In unseren Versuchen haben wir den Fall von Außenreibung, welche, wie bekannt, fast gar nicht von der Geschwindigkeit abhängt.

Bei den Versuchen machten wir die Erfahrung, daß die Drehungsgeschwindigkeit nach Möglichkeit gering sein muß, weil bei großer Schnelligkeit sich die Probe erwärmt, große Stücke abgesplittert werden und andere Erscheinungen auftreten, die das Resultat verzerren.

Außer den zwei angeführten Reihen stellten wir noch eine ganze Reihe von Versuchen mit der Fläche (100) an, die im Mittel $\alpha' = 300$ ergaben.

Somit erhielten wir für α' folgende Werte:

$$\alpha'_1 = 303, \quad \alpha'_2 = 299, \quad \alpha'_3 = 300.$$

Das Mittel aus allen Versuchen:

$$\alpha' = 300.$$

2. Fläche (110). In Tabelle 3 sind die Resultate aus Versuchen angeführt, die durch das Schleifen einer parallel der Fläche (110) ausgesägten Platte erhalten wurden. Die Probe Nr. 8 war etwas unregelmäßig ausgesägt. Die Kristallfläche wies eine geringe Neigung zur Fläche (111) auf. Dies mußte natürlich auf das Resultat mit einer Vergrößerung von α'' einwirken. Das Schmirgelpapier bewegte sich senkrecht zu den Kanten der Stufen, aus welchen die Oberfläche (110) bestand.

Tabelle 3. Fläche (110).

Nr. der Proben	S (cm²)	n Umdr.	P (g)	M (mg)	α''
8	1,51	10	280	7,05	397
8	1,51	10	290	6,39	454
8	1,51	10	290	5,70	503
8	1,51	10	290	5,65	513
8	1,51	10	290	6,24	464
8	1,51	20	280	12,39	452
8	1,51	20	280	11,35	493
8	1,51	20	280	10,96	510
8	1,51	30	280	18,79	447
8	1,51	30	280	18,85	445

Mittel: $\alpha'' = 468 \pm 8$.

Wahrscheinliche Fehlergrenzen der einzelnen Beobachtungen $= \pm 24$.

Hier unterscheiden sich die einzelnen Werte von α'' mehr untereinander als bei der Fläche (100). Das kann man dem Umstande zuschreiben, daß in diesem Falle die Spaltungen weniger regelmäßig vor sich gehen als im ersten Falle. Der erhaltene Wert $\alpha_1'' = 468$ ist größer als der wirkliche infolge der unrichtigen Orientierung der Schleiffläche. Die Drehgeschwindigkeit betrug etwa 2,9 Umdrehungen in der Minute.

Aus einer anderen Versuchsreihe, bei der die Platte regelrechter ausgesägt war, ergab sich $\alpha_2'' = 438$.

Somit wurden für die Fläche (110) die Werte erhalten

$$\alpha_1'' = 468, \quad \alpha_2'' = 438.$$

Das Mittel ist $\alpha'' = 453$;

die Verhältnisse:

$$\frac{\alpha_1''}{\alpha'} = \frac{468}{300} = 1{,}56; \quad \frac{\alpha_2''}{\alpha'} = \frac{438}{300} = 1{,}46,$$

wobei der letztere Wert als der richtigere anzusehen ist. Der erhaltene Wert 1,46 liegt genügend nahe zu $\sqrt{2} = 1{,}42$.

3. Die Fläche (111). In Tabelle 4 sind die Resultate der Versuche mit dem Schleifen einer parallel der Fläche (111) ausgesägten

Platte aufgeführt. Die Probe Nr. 9 wurde besonders sorgfältig ausgesägt; man kann damit vielleicht die erhaltenen guten Resultate erklären.

Tabelle 4. Fläche (111).

Nr. der Proben	S (cm^2)	n Umdr.	P (g)	M (mg)	α'''
9	1,48	10	290	5,30	547
9	1,48	10	290	5,35	542
9	1,48	20	290	10,80	537
9	1,48	20	290	10,55	550
9	1,48	20	290	11,03	526
9	1,48	30	290	16,00	544
9	1,48	30	290	16,23	536
9	1,48	30	290	16,87	516

Mittel: $\alpha''' = 537 \pm 3$.

Wahrscheinliche Fehlergrenzen der einzelnen Beobachtungen $= \pm 8$.

Außerdem wurde noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, aus der $\alpha'' = 519$ erhalten wurde. Folglich wurden für (111) folgende Werte gefunden:

$$\alpha_1''' = 537, \quad \alpha_2''' = 519.$$

Das Mittel betrug

$$\alpha''' = 528;$$

die Verhältnisse:

$$\frac{\alpha_1'''}{\alpha'} = \frac{537}{300} = 1{,}79; \quad \frac{\alpha_2'''}{\alpha'} = \frac{519}{300} = 1{,}73;$$

das Mittel hieraus:

$$\frac{\alpha'''}{\alpha'} = \frac{528}{300} = 1{,}76.$$

Die erhaltenen Werte kommen der $\sqrt{3} = 1{,}73$ genügend nahe.

Mit den Flächen (100), (110) und (111) wurden im ganzen 84 Versuche ausgeführt.

Somit kann man innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen als experimentell erwiesen betrachten, daß das Verhältnis der Arbeiten, die zum Abschleifen gleicher Schichten von den Flächen (100), (110) und (111) mit gleichem Flächeninhalt nötig sind,

$$U_{(100)} : U_{(110)} : U_{(111)} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

beträgt und folglich

$$\sigma_{(100)} : \sigma_{(110)} : \sigma_{(111)} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

ist.

Die von uns erhaltenen Resultate zeigen, daß die ausgesprochenen Erwägungen augenscheinlich als experimentell bestätigt anzusehen sind.

Tomsk, Physikalisches Institut der Staatsuniversität.

Die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1927.)

Zur Erweiterung der Resultate einer früheren Arbeit über das Rotationsspektrum des HCl werden die Untersuchungen auf alle Halogenwasserstoffe ausgedehnt. Zunächst werden Einzelheiten der Apparatur besprochen. Es wird gezeigt, daß das als Empfangsinstrument benutzte Mikroradiometer bis zu der Grenze entwickelt ist, wo die Störung durch die Braunsche Molekularbewegung anfängt, die Ablesefehler zu übersteigen. Eine verbesserte Dämpfungsvorrichtung bei der Juliusschen Aufhängung wird beschrieben. Als Absorptionsrohrfenster für Gasuntersuchungen in langwelligem Ultrarot werden außer den schon früher benutzten Zaponlackmembranen neue Versuche mit Quarzmembranen und Paraffinfenstern beschrieben. Letztere zeichnen sich durch besonders starke Schwächung der kurzwelligen Strahlung in Verbindung mit guter Durchlässigkeit für die langwellige aus. Sie ergeben zusammen mit Rußschichten und Quarzplatten Filterkombinationen, die an Wirksamkeit die Rubenssche Quarzlinsenmethode zu erreichen scheinen. Der in der vorigen Arbeit untersuchte Spektralbereich von 40 bis 100 μ wird bis etwa 140 μ erweitert. Der Absorptionsstreifen 4 des HCl bei 120 μ wird neu ausgemessen und bestätigt die früheren Ergebnisse. HBr, HJ und HF werden zum ersten Male auf ihr Absorptionsvermögen im langwelligen Ultrarot untersucht. Es zeigt sich, daß die Rotationsspektren aller Halogenwasserstoffe den gleichen einfachen Aufbau haben. Die Ergebnisse werden durch Formeln dargestellt. Es gelingt, beim HCl und HBr die Hauptglieder der Formeln bis auf 0,1 % sicherzustellen, beim HJ und HF bis auf 0,3 %. Mit gleichem Genauigkeitsgrade ergeben sich daraus die Trägheitsmomente der Moleküle unter der Voraussetzung der Richtigkeit der theoretischen Formeln. Bei einem Vergleich von Messungen im Rotationsschwingungsspektrum des HBr mit Messung im Rotationsspektrum nach dem Kombinationsprinzip wird gute Übereinstimmung gefunden. Es wird eine Übersicht über die aus den Messungen folgenden Molekülkonstanten gegeben und auf einige Zusammenhänge hingewiesen.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich über Messungsergebnisse im Rotationsspektrum des HCl-Gases berichtet. Bei der großen Bedeutung, die die Rotationsspektren sowohl für die Bandentheorie als für die Theorie des Molekülbaues haben, scheint es mir wünschenswert, durch weitere Messungen die früheren Resultate zu vervollständigen und vor allem durch eine gleichmäßige Berücksichtigung aller Halogenwasserstoffe experimentelles Material bereitzustellen für den Fall, daß es der neueren Entwicklung der Quantenmechanik gelingt, über die Struktur dieser vier analog gebauten Moleküle nähere Aussagen zu machen. Dazu kommt, daß diesen Spektren auch für die Entwicklung der Spektroskopie im lang-

[1] ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925.

welligen Ultrarot eine gewisse Bedeutung zukommt. Infolge der verhältnismäßig geringen Breite der einzelnen Absorptionslinien und der außerordentlich einfachen Gesetzmäßigkeit ihrer Aufeinanderfolge kommen sie als Bezugswellenlängen in Betracht, sowohl in den Gebieten, in denen sie bereits ausgemessen sind, als auch in dem noch langwelligeren Spektrum, das der Messung noch nicht zugänglich ist.

Um die einzelnen Streifen eines Rotationsspektrums ausmessen zu können, ist ein gewisses Maß von spektraler Zerlegung der Strahlung nötig. Als einziges Instrument kommt hierfür das Beugungsgitter in Betracht. Es ist leicht, mit ihm die nötige Dispersion zu erreichen. Die Grenze wird eigentlich nur durch die mit wachsender Dispersion abnehmende Strahlungsintensität gesetzt. Eine Anschauung von dem erforderlichen Grade spektraler Zerlegung bekommt man etwa durch die Angabe, daß auf den Wellenlängenbereich, den man mit der Reststrahlenmethode bei Verwendung von Steinsalzplatten erhält, etwa vier Absorptionsstreifen des HBr-Gases fallen. Da nun Steinsalzreststrahlen bei einem Empfangsinstrument von nicht gerade höchster Empfindlichkeit schon keinen sehr großen Ausschlag ergeben, so sieht man, daß bei der hier erforderlichen wesentlich stärkeren Zerlegung der Strahlung der Hauptgesichtspunkt die Erzielung eines noch hinreichend sicher ablesbaren Ausschlages beim Empfangsinstrument sein muß.

Als Gitter wurden Kupferdrahtgitter benutzt, und zwar mit den Gitterkonstanten 0,8 und 0,4 mm von 8×8 cm Größe, die gleichen, die in der vorigen Arbeit benutzt wurden. Neu hinzu kam noch ein Gitter von 0,3 mm Gitterkonstante, um im kurzwelligeren Teile höhere Dispersion zu erreichen. Es liegt nahe, an die Verwendung von Reflexionsgittern mit spezieller Furchenform zu denken, die den Hauptanteil der abgebeugten Strahlung im wesentlichen in dem Spektrum einer Ordnung auf einer Seite vereinigen. Sie ergeben dann in einem bestimmten Spektralbereich besonders hohe Intensitäten. So nützlich sie sich bei der Untersuchung etwa der Rotationsschwingungsspektren im kurzwelligen Ultrarot erwiesen haben, so kommen sie hier nicht in Betracht. Es handelt sich hier um absolute Wellenlängenmessung, und daher ist die Möglichkeit, denselben Absorptionsstreifen sowohl in dem nach links als auch in dem nach rechts abgebeugten Spektrum unter gleichen Bedingungen ausmessen zu können, von entscheidender Bedeutung für die Erzielung präziser Resultate. Außerdem würde bei der Erstreckung der Rotationsspektren über mehrere Oktaven des Spektrums eine große Zahl von solchen Spezialgittern erforderlich sein.

Der allgemeine Aufbau der Apparatur war im wesentlichen der gleiche, wie er in der vorigen Arbeit benutzt wurde und dort ausführlich beschrieben ist. Es genügt daher, hier nur über einige Änderungen zu berichten.

Als Empfangsinstrument diente das schon früher benutzte Mikroradiometer, dem aber ein neues System eingebaut wurde. Es besaß eine Schwingungsdauer von 16 Sek. (halber Ausschlag) gegenüber 24 Sek. des alten Systems. Dieser Zeitgewinn machte sich bei den äußerst langwierigen Messungen wesentlich bemerkbar. Die Empfindlichkeit betrug allerdings nur $^2/_3$ der früheren, dafür wurde aber an Stelle eines 30fach vergrößernden Fernrohrs ein 50fach vergrößerndes benutzt, was die Empfindlichkeitseinbuße wieder einigermaßen ausglich. Bei 9 mm Durchmesser des Spiegels und 5 m Skalenabstand bewährte sich diese starke Vergrößerung sehr gut. Das Mikroradiometer zeigt eine langsame Wanderung des Nullpunktes, die aber so regelmäßig vor sich geht, daß es keine Schwierigkeit macht, sie bei der Beobachtung in Rechnung zu setzen und zu eliminieren. Bei den einzelnen Ausschlägen wurden die zwanzigstel Millimeter geschätzt und durch drei- bis fünfmalige Wiederholung des Ausschlages eine Genauigkeit von einigen hundertstel Millimetern erreicht[1]. Bei den kurzwelligeren Absorptionsstreifen lagen die Ausschläge in der Größenordnung von 5 bis 10 mm, bei den langwelligsten Streifen, in der Gegend von 130 μ, betrug der Ausschlag ohne absorbierendes Gas nur noch knapp 1 mm und ging nach Einbringen des Gases an Stellen stärkster Absorption bis etwa 0,4 bis 0,2 mm herab. Trotz dieser kleinen Ausschläge trat das Minimum meist sehr klar zutage.

In letzter Zeit ist in der Literatur mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Braunsche Molekularbewegung der Systeme der Galvanometer eine gewisse Grenze für die Entwicklung dieser Instrumente setze. Infolge der Braunschen Molekularbewegung befindet sich ein Galvanometersystem nicht dauernd in seiner Ruhelage, sondern es führt eine unregelmäßige Bewegung um dieselbe aus, wobei bei hinreichend häufiger Beobachtung für die Abweichungswinkel φ aus der Ruhelage die Beziehung gilt

$$\tfrac{1}{2} A \overline{\varphi^2} = \tfrac{1}{2} k T,$$

[1] Die Genauigkeit des Zehntelschätzvermögens wird gewöhnlich unterschätzt. Versuche, die in dieser Hinsicht im Anfängerpraktikum des Instituts ausgeführt wurden, zeigten, daß es nicht schwer ist, beim Schätzen von Strichmarken auf einer Millimeterteilung einen wahrscheinlichen Fehler von 0,03 bis 0,02 mm zu erreichen.

wobei Δ das rücktreibende Moment des Aufhängefadens bedeutet, k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur. Die linke Seite der Gleichung gibt also den zeitlichen Mittelwert der potentiellen Energie des Systems. Die Kenntnis von Δ genügt somit, um eine Aussage über $\overline{\varphi^2}$ machen zu können. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikroradiometer war beim Einbau des neuen Systems für den betreffenden Quarzfaden der Wert von Δ angenähert bestimmt worden. Bezeichnet man mit a den Ausschlag in Millimetern, der zu dem Winkel φ gehört bei Beobachtung mit Fernrohr, Spiegel und Skale bei 5 m Skalenabstand, so berechnet sich für das benutzte Mikroradiometer ein $\overline{a^2} = 0{,}000\,66$ mm. Die wahrscheinliche Abweichung aus der Ruhelage ist daher $0{,}67\sqrt{\overline{a^2}} = 0{,}05$ mm. Dieser Wert ist seiner Größenordnung nach in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Es wurde versucht, durch besondere Beobachtungsreihen bei möglichstem Schutz des Mikroradiometers vor äußeren Einflüssen den obigen Zahlenwert genauer zu prüfen, doch scheiterten die Versuche bisher daran, daß sich das Kriechen des Instruments für die hinreichend langen Zeiträume, die zur Erlangung von genügendem Beobachtungsmaterial nötig sind, nicht vollkommen gleichmäßig halten oder gar auf Null bringen ließ. Immerhin zeigten sich dabei typische Nullpunktschwankungen, die, außerhalb der Zehntelschätzfehler liegend, die oben angegebene Zahl zu bestätigen scheinen. Es würde sich also so ergeben, daß das Mikroradiometer im wesentlichen bis zu der durch die Braunsche Molekularbewegung gesetzten Grenze entwickelt ist.

Um das Instrument so bis zum äußersten ausnutzen zu können, ist natürlich Voraussetzung, daß keine anderweitigen äußeren Ursachen seine Ruhelage stören. Beim Mikroradiometer sind es im wesentlichen zwei Störungsquellen. Die eine ist die adiabatische Temperaturänderung der Luft bei schnellen barometrischen Luftdruckschwankungen, die bei den Lötstellen des Thermoelements infolge ungleicher thermischer Trägheit Temperaturdifferenzen hervorruft. Sie verschwindet bekanntlich vollständig, wenn das Gehäuse des Instruments luftdicht ist. Die andere Störungsursache sind die mechanischen Erschütterungen des Instruments. Sie spielen bei dem im Zentrum Berlins gelegenen Institut eine sehr große Rolle. Die bei der vorigen Arbeit benutzte etwas vereinfachte Form von Juliusscher Aufhängung wurde durch eine sorgfältig gebaute neue ersetzt, bei der die von Julius angegebenen Bedingungen erfüllt waren, nämlich in eine Ebene den Schwerpunkt der ganzen Aufhängung, den Aufhängepunkt des Quarzfadens des Mikroradiometers und

die Angriffspunkte der Aufhängedrähte zu verlegen. Eine solche Juliussche Aufhängung bedarf einer Dämpfung ihrer Eigenschwingungen. Man benutzt dazu gewöhnlich Wattedämpfer, die an der Aufhängung angebracht sind und leicht auf der darunter befindlichen Tischplatte aufliegen, so daß sie etwaige Eigenschwingung der Aufhängung abdämpfen. Sie funktionieren aber im allgemeinen nicht befriedigend, da sie entweder zu wenig wirksam sind, oder, wenn sie stärker reibend angebracht werden, von außen Impulse auf die Aufhängung übertragen. An ihrer Stelle wurde eine flache runde Blechschale von etwa 30 cm Durchmesser auf die Aufhängung gesetzt und etwa 1 cm hoch mit dünnem Maschinenöl gefüllt. Wenn die Aufhängung irgendwie ins Schwingen gerät, nimmt die Flüssigkeit die Schwingungsenergie nach Art eines Schlingertanks auf und vernichtet sie durch innere Reibung. Diese Dämpfungsform hat sich sehr gut bewährt. Das wesentliche an ihr ist, daß sie eine rein innere Dämpfung darstellt und daher niemals von außen kommende Impulse übertragen kann[1]. Der Gewinn an Ruhelage des Instruments zeigte sich dadurch, daß man nicht mehr auf die Nachtstunden angewiesen war, sondern, daß schon in den späten Nachmittags- und den frühen Abendstunden völlige Erschütterungsfreiheit des Instruments eintrat und selbst tagsüber brauchbare Ablesungen kleinster Ausschläge gemacht werden konnten[2].

Eine wesentliche experimentelle Schwierigkeit bestand in der Wahl der Fenster des Absorptionsrohres. Die Fenster müssen gleichzeitig möglichst durchlässig für das langwellige Ultrarot und widerstandsfähig gegen die Halogenwasserstoffe sein. Bei den Untersuchungen des HCl-Gases hatten sich Celluloidmembranen von etwa 1 μ Dicke gut bewährt. Sie sind vollständig durchlässig für die Strahlung und werden von dem Gas nicht angegriffen, wenn es gut getrocknet ist. Sie müssen allerdings vor Druckschwankungen geschützt werden und sind niemals

---

[1] Genauere Einzelheiten über die günstigste Form dieser Dämpfung werden demnächst in einer Arbeit über erschütterungsfreie Aufstellungen, die von Herrn B. Müller im hiesigen Institut gemacht worden sind, mitgeteilt werden.

[2] Die Aufhängung versagte nur einmal vollständig infolge eines ungewöhnlichen Anlasses. Während Messungen abends um 9 Uhr trafen die Ausläufer eines kräftigen Erdbebens im östlichen Mittelmeergebiet, das nachmittags stattgefunden hatte, in Berlin ein und versetzten die ganze Juliussche Aufhängung in Pendelschwingungen von reichlich 5 mm Schwingungsweite. Da die Schwingungen immer wieder deutlich sichtbar neu angeregt wurden, dauerte es $^3/_4$ Stunden, bis die Messungen fortgesetzt werden konnten. Offenbar müssen unter den Erdbebenwellen solche vorhanden gewesen sein, deren Periode nahezu mit der der Juliusschen Aufhängung (etwa 1,4 Sek.) übereinstimmte.

vollkommen dicht, so daß man mit mit Luft durchspülten Doppelfenstern arbeiten muß. Leider erwiesen sie sich den anderen Halogenwasserstoffen gegenüber als nicht widerstandsfähig. Sie wurden unter der Einwirkung dieser Gase zunächst schlaff und bekamen dann plötzlich große Löcher. Einige Versuche mit Glimmer fielen sehr ungünstig aus. Glimmer muß im langwelligen Ultrarot typische Gebiete metallischer Reflexion besitzen, wie auch schon aus Messungen von Rubens hervorgeht, so daß selbst durch eine 10 μ dicke Schicht Strahlen von 100 μ noch kaum zu 50% hindurchgehen. Dagegen gelang es, aus geschmolzenem Quarz dünne Membranen herzustellen, die hinreichende Strahlungsdurchlässigkeit besaßen und für die Untersuchung von HBr und HJ dienten. Sie werden so hergestellt, daß am Ende eines Rohres aus klarem Quarz zunächst eine kleine Kugel geblasen wird, diese wird dann möglichst hoch erhitzt und rasch groß aufgeblasen. Es entsteht dann ein ungefähr kugelförmiges Gebilde mit sehr dünnen Wänden, aus dem es gelingt, Stücke herauszubrechen, die als Absorptionsrohrfenster dienen können. Die Fenster haben dann natürlich die Form von Kugelkalotten. Ein Fenster von etwa 3 cm Durchmesser hatte etwa 4 μ Dicke, größere Fenster von etwa 6 cm Durchmesser gelang es nur in Dicken von 10 bis 20 μ zu erhalten. Das Material ist gasdicht, aber im höchsten Maße brüchig und spröde, so daß das Aufkitten ziemliche Schwierigkeiten macht. Seine Durchlässigkeit für langwelliges Ultrarot wächst mit steigender Wellenlänge und liegt etwa in der Größenordnung 70 bis 85%[1]. Da Quarzfenster für die Untersuchung von HF nicht in Betracht kamen und einige Versuche mit Celluloidmembranen nach anfänglich günstigen Aussichten ebenfalls scheiterten, wurden Paraffinfenster benutzt[2]. Sie wurden in etwa 1,2 bis 1,5 mm Dicke durch Gießen auf einer etwas vorgewärmten Spiegelglasplatte hergestellt. Um ein Festkleben des Paraffins am Glase zu verhindern, wurde auf die Glasplatte eine Celluloidmembran ausgebreitet und das Paraffin auf diese Membran gegossen. Dann läßt sich die dünne Paraffinschicht ohne weiteres vom Glase abheben und die anklebende Celluloidmembran durch Abreißen beseitigen. Diese Schichten besitzen

[1] Die Bestimmung der ungefähren Dicke solcher Membranen geschieht am einfachsten in der Weise, daß man weißes Licht auf die Membran auffallen läßt und die reflektierte Strahlung mit einem Taschenspektroskop untersucht. Man sieht dann das Spektrum von dunklen Interferenzstreifen durchzogen. Wie man leicht ableiten kann, treten etwa dreimal soviel Interferenzstreifen auf, als die Membran, in μ als Einheit gemessen, dick ist.

[2] Benutzt wurde das Präparat von Kahlbaum, Nr. 3094, Schmelzpunkt etwa 68 bis 72° C.

eine bemerkenswerte mechanische Festigkeit, sind gasdicht und lassen bei 50 μ etwa 70 % der Strahlung hindurch. Langwelligere Strahlung wird noch besser durchgelassen. Sie haben sich bei der Untersuchung des HF sehr gut bewährt.

Zum Aufkitten aller Fenster wurde immer Wachskolophonium mit bestem Erfolg benutzt (ein Gewichtsteil gelbes Bienenwachs mit einem Gewichtsteil Kolophonium zusammengeschmolzen). Versuche mit Paraffin als Kittmittel fielen dagegen sehr ungünstig aus.

Die Paraffinfenster scheinen sich außer durch die oben angeführten günstigen Eigenschaften noch dadurch auszuzeichnen, daß sie die kurzwellige Strahlung außerordentlich schwächen. Folgender Versuch beweist dies. Das Spektrometer wurde so eingestellt, daß die Strahlung des Mittelbildes ins Instrument fiel, also die durch das Gitter gar nicht zerlegte Strahlung. Als Strahlungsquelle diente ein Auerstrumpf, dann folgte eine 5 mm dicke Flußspatplatte zum Unterbrechen der Strahlung, ein Rußfilter, die zwei Paraffinfenster des Absorptionsrohres, etwa je 1,4 mm dick, und die Verschlußplatte des Mikroradiometers aus kristallinem Quarz, 0,4 mm dick. Die Flußspatplatte läßt nur sichtbare Strahlung und kurzwelliges Ultrarot durch, kein langwelliges. Wenn sie in den Strahlengang eingeschaltet war, ergab das Anzünden des Auerbrenners einen Ausschlag von etwa 6 mm. Wenn die Flußspatplatte aus dem Strahlengang entfernt wurde, ergab das Anzünden des Brenners einen Ausschlag von etwa 300 mm. 97 % dieses Ausschlages sind also durch die langwellige Strahlung hervorgerufen, nur 3 % durch die kurzwellige. Dieses Resultat zeigt, daß durch diese einfache Filterkombination eine Schwächung der kurzwelligen Strahlung zugunsten der langwelligen erreicht ist, wie sie durch die Reststrahlen oder Quarzlinsenmethode kaum besser erzielt wird. Für die Untersuchung der spektral zerlegten langwelligen Strahlung hat diese starke Aussonderung der kurzwelligen in verschiedenster Hinsicht Vorteile.

Wie schon in der vorigen Arbeit dargelegt, spielen die über das ganze langwellige Spektrum in größter Zahl verstreuten Absorptionsstreifen des Wasserdampfes der Zimmerluft eine sehr störende Rolle. Durch den Einbau der ganzen Apparatur in trockene Luft wird ihr Einfluß zwar stark gemindert, aber es gelang nicht, sie so vollständig zu beseitigen, daß sie nicht doch bei der genauen Ausmessung mancher Minima störten. Das Unerfreulichste ist der Absorptionsstreifen bei 39 μ (vgl. Fig. 2 der früheren Arbeit). Er besitzt solche Intensität, daß er Messungen im Spektralbereich von 40 μ unmöglich macht. Es wurden

einige Versuche gemacht, etwas über seine Entstehungsursache zu erfahren, sie blieben aber in ihrer Gesamtheit ohne Ergebnis. Möglichstes Trocknen der Luft ergab keine wesentliche Erhöhung der Durchlässigkeit. Ferner wurde statt des Auerstrumpfes ein kleiner elektrisch geheizter nahezu schwarzer Strahler benutzt und dieser in den Trockenkasten mit eingebaut, um die wenigen Zentimeter feuchter Luft, die die Strahlung sonst vom Auerstrumpf bis zum Eintritt in den Trockenkasten zu durchlaufen hat, auszuschalten. Dadurch wurde gleichzeitig ausgeschlossen, daß etwaige Selektivitäten in der Emission des Auerstrumpfes eine Rolle spielen. Es ergab sich aber wieder die typische Intensitätsverteilung. Ferner ließ sich mit ziemlicher Sicherheit zeigen, daß der Streifen nicht durch die im Strahlengang befindlichen Fenster und Filter hervorgerufen wird. Die Untersuchung des Streifens mit möglichst großer Dispersion (Gitter von 0,3 mm Gitterkonstante und 1,8 mm Breite der Spektrometerspalte) gab deutliche Anzeichen dafür, daß es sich um zwei dicht beieinanderliegende Absorptionsmaxima handelt. Die wirkliche Natur dieses Streifens und seine Beseitigung wird wohl erst mit einem Vakuumspektrographen gelingen, der auch noch aus verschiedenen anderen Gründen wesentliche Vorteile für genaue Messungen im langwelligen Ultrarot bieten würde.

Es ist noch zu erwähnen, daß es den Eindruck macht, als ob in der Gegend von 78 μ, also bei der doppelten Wellenlänge des erwähnten Streifens ein ähnlich starkes Absorptionsgebiet vorliegt, das aber bisher noch nicht so deutlich in Erscheinung tritt, weil dort die Strahlungsintensität geringer und die spektrale Zerlegung weniger sauber ist. Jedenfalls machten die Messungen auch in diesem Gebiet Schwierigkeiten.

Der übrige Aufbau der Apparatur und die Art der Messungen waren, wie schon gesagt, im wesentlichen die gleichen wie bei der vorigen Arbeit. Es wurde im allgemeinen immer so verfahren, daß der zu einem Absorptionsstreifen gehörende Spektralbereich erst mit Luftfüllung des Absorptionsrohres ausgemessen wurde und dann gleich anschließend mit Gasfüllung. Die Ergebnisse wurden auf Koordinatenpapier eingetragen, bei dem die Abszisse eine Millimeterteilung, die Ordinate eine logarithmische Teilung besitzt. Die prozentische Durchlässigkeit des Gases erhält man direkt aus dem Abstand der Luft- und der Gaskurve. An den so auf graphischem Wege ermittelten Werten für die Absorptionsmaxima wurden kleine Korrekturen (in der Größenordnung 0,1 bis 0,2 %) angebracht, um nach Möglichkeit den Fehlereinfluß der endlichen Spaltbreite zu beseitigen. Es wurde dazu die in der früheren Arbeit ab-

geleitete Formel benutzt. Bei den Werten, die in den folgenden Tabellen unter der Rubrik „beobachtet" angegeben sind, sind diese Korrekturen immer bereits angebracht.

Messungen mit HCl. In der vorigen Arbeit waren die Streifen 6 bis 11 des Rotationsspektrums ausgemessen worden. Der Streifen 6 liegt bei 80 μ. Der Streifen 5 bei 96 μ ließ sich zwar noch beobachten, aber nicht mehr genau ausmessen. Die Wellenzahlen der ausgemessenen Absorptionsstreifen $m = 6$ bis 11 ließen sich durch die Formel

$$\nu = 20{,}794\, m - 0{,}00164\, m^3$$

darstellen, wobei die beiden Zahlenkoeffizienten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind. Es zeigte sich nun, daß mit etwas breiteren Spektrometerspalten (3,0 statt 2,5 mm) und der in einigen Kleinigkeiten verbesserten Apparatur die Messungen sich bis etwa 140 μ ausdehnen ließen, so daß der Streifen $m = 4$ des HCl bei 120 μ der Messung zugänglich wurde. Es ergab sich für ihn der Wert $\nu = 83{,}03\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die folgende Tabelle zeigt, daß er sich vollständig innerhalb der Fehlergrenzen den früheren Messungen einfügt und so die erhaltene Formel bestätigt.

m	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Differenz
4	83,03	83,15	− 0,12
5	—	—	—
6	124,30	124,41	− 0,11
7	145,03	145,00	+ 0,03
8	165,63	165,51	+ 0,12
9	185,86	185,95	− 0,09
10	206,38	206,30	+ 0,08
11	226,50	226,55	+ 0,05

Messungen am HBr. Das Gas wurde aus einer bei 0° gesättigten, käuflichen, wässerigen HBr-Säure durch vorsichtiges Erwärmen entwickelt. Die Flüssigkeit neigt etwas zur Übersättigung, wobei dann infolge kleiner auslösender Ursachen plötzlich größere Gasmengen frei werden können. Das Gas strömte zuerst durch ein Rohr, in dem roter Phosphor auf Glasperlen verteilt war zur Entfernung von Br_2-Spuren, dann durch zwei lange mit P_2O_5 beschickte Rohre zur Trocknung. Darauf folgte ein kurzes Stück einer dünnen Glaskapillaren und davor ein Quecksilbermanometer. Aus dem am Quecksilbermanometer abgelesenen Überdruck ergab sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch die Kapillare. Diese hatte noch die weitere Aufgabe, die aus Quarzmembranen hergestellten Fenster des Absorptionsrohres vor Druckschwankungen zu

schützen. Von dem Absorptionsrohr führte ein Ableitungsrohr zu einem Ventilationsschacht. Die Messung erfolgte nach Verdrängung der Luft im Absorptionsrohr bei schwach strömendem Gas. Die Länge des Absorptionsrohres betrug 16 cm (ebenso wie bei den HCl-Messungen). Die folgende Tabelle gibt die Wellenlängen in μ und Wellenzahlen in cm^{-1} der ausgemessenen Absorptionsmaxima.

m	λ	ν	ν/m
5	120,44	83,03	16,61
6	99,80	100,20	16,70
7	86,01	116,27	16,61
8	—	—	—
9	—	—	—
10	60,40	165,55	16,55
11	55,05	181,64	16,51
12	50,53	197,90	16,49
13	46,66	214,34	16,49
14	43,50	229,90	16,42

Die Absorptionsstreifen 8 und 9, die bei 75 und 67 μ liegen, wurden beobachtet, lagen aber an einer Stelle des Spektrums, wo Wasserdampfabsorption die Intensitätsverteilung so ungleichförmig machte, daß eine genaue Messung nicht möglich war. Über die bei der Messung verwendeten Gitter macht die folgende Tabelle Angaben.

m	Gitterkonstante	Spaltbreite	Mikroradiometerfenster
5— 7	0,7998 mm	3,0 mm	2,0 mm Quarz
10—11	0,3997 „	2,5 „	0,4 „ „
12—14	0,2999 „	2,0 „	0,4 „ „

Die obige Tabelle über die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima zeigt, daß es sich im wesentlichen um die gleiche Gesetzmäßigkeit handelt wie im HCl-Spektrum, nur ist der Abstand zweier benachbarter Streifen beim HBr um etwa ein Fünftel kleiner als beim HCl. Aus diesem Grunde wurde zur Ausmessung der kurzwelligen Streifen ein feineres Gitter benutzt als bei den HCl-Messungen in der gleichen Spektralgegend. Die genauere Diskussion der Ergebnisse folgt in einem späteren Abschnitt.

Messungen an HJ. Das Gas wurde durch vorsichtiges Eintropfen einer hochkonzentrierten wässerigen Jodwasserstoffsäure in P_2O_5 frei gemacht. Es passierte zuerst ein U-Rohr, das durch eine Kältemischung auf etwa -30^0 C abgekühlt war, um von der Hauptmenge des entstehenden Jods befreit zu werden, dann strömte es durch ein langes, mit

P_2O_5 beschicktes Rohr zur Trocknung und wurde schließlich mittels flüssiger Luft in einem Kolben ausgefroren. In diesem Zustand wurde es aufbewahrt. Für die Absorptionsmessung wurde der Kolben mit dem Absorptionsrohr verbunden und an das Ausflußrohr des Absorptionsgefäßes ein zweiter Kolben angesetzt. Dann wurde die flüssige Luft von dem ersten Kolben weggenommen und der zweite Kolben mit ihr gekühlt. Auf diese Weise destillierte der Jodwasserstoff durch das Absorptionsrohr und verdrängte die Luft. Das Sieden des verflüssigten Jodwasserstoffs erfolgt ruhig und gibt einen gleichmäßigen Gasstrom. Leider war es nicht möglich, durch Anbringen einer Kapillare und eines Manometers die Strömungsgeschwindigkeit zu kontrollieren, da Quecksilber mit dem Gas reagiert. Durch dieses dauernde Hin- und Herdestillieren kann man mit einer einmal hergestellten Menge Jodwasserstoff viele Versuche machen und so mit dem ziemlich kostspieligen Gase sparsam arbeiten. Das Absorptionsrohr hatte wieder die Länge von 16 cm. Die Fenster waren Quarzlamellen. Es wurden folgende Absorptionsstreifen gemessen:

m	λ	ν	ν/m
6	130,27	76,76	12,79
7	112,34	89,01	12,72
8	79,87	102,18	12,77
9	86,51	115,60	12,84

Zu den Messungen wurde das Gitter von 0,7998 mm Gitterkonstante benutzt und mit 3,1 mm Spaltbreite gearbeitet. Das Mikroradiometerfenster war eine 2 mm dicke Quarzplatte. Die Messungen gestalteten sich nicht einfach, da die Absorption des Gases schwach und der Abstand der einzelnen Linien ziemlich klein ist.

Messungen an HF. Das Arbeiten mit diesem Gas ist wegen seiner chemischen Aktivität, seiner Giftigkeit und seines bei + 19,5° C liegenden Siedepunktes, der einen nötigt, das Zimmer auf mindestens 20° zu heizen, schwierig. Das ist sehr zu bedauern, da sein Rotationsspektrum für weitergehende Untersuchungen recht geeignet ist. Das Gas absorbiert sehr kräftig, und seine einzelnen Absorptionsstreifen liegen doppelt soweit auseinander als die des HCl, und mehr als dreimal soweit als die des HJ.

Nach einigen nicht befriedigenden Versuchen mit anderen Methoden erwies es sich am besten, das Gas in einem großen, gußeisernen Tiegel mit aufgeschliffenem Deckel aus CaF_2-Pulver mit konzentrierter Schwefelsäure vermengt durch vorsichtiges Erwärmen zu entwickeln. Zum Dichten

der Fugen bewährte sich roter Siegellack. Es wurde mit verhältnismäßig großen Mengen Ausgangsmaterial gearbeitet (200 g CaF_2 und 250 g H_2SO_4), um die Erwärmung nicht zu hoch treiben zu müssen (60 bis 70°) und das Gas durch den Schwefelsäureüberschuß möglichst trocken zu erhalten. Das so gewonnene Gas wurde direkt durch Kupferrohre in das Absorptionsgefäß geleitet, das ganz aus Kupferblech hergestellt und mit Paraffinfenstern verschlossen war. Das Ableitungsrohr des Absorptionsgefäßes bestand ebenfalls aus Kupfer, an das sich dann Glasröhren anschlossen, die wieder zu einem Luftschacht mit elektrischem Ventilator führten. Das Absorptionsrohr war 23 cm lang. Die Absorption erwies sich als so stark, daß nicht alle Luft aus dem Rohre verdrängt werden durfte, wenn die Stelle der Absorptionsmaxima scharf hervortreten sollte. Es wurden an folgenden Stellen Absorptionsstreifen gefunden:

m	λ	ν	ν/m
2	121,12	82,56	41,28
3	—	—	—
4	61,18	163,44	40,86
5	48,79	204,94	40,99

Streifen 3 wurde nicht ausgemessen, weil zu erwarten war, daß er an einer ungünstigen Stelle des Spektrums liegen würde. Für die Ausmessung von Streifen 2 wurde mit dem 0,7998-mm-Gitter bei 3,2 mm Spaltbreite gearbeitet, für Streifen 4 und 5 wurde das 3,997-mm-Gitter bei 2,5 mm Spaltbreite verwendet. Das Quarzfenster des Mikroradiometers war im ersten Falle 2 mm, bei den anderen Messungen 0,4 mm dick.

Die formelmäßige Darstellung der Resultate. Den Messungen am HCl und HBr lag die Absicht zugrunde, an einem ziemlich reichlichen experimentellen Material die aus der Bandentheorie sich ergebenden Formeln zu prüfen. Wenn diese Formeln in den zwei Fällen als zutreffend erkannt wurden, sollten durch sie die Resultate am HJ und HF dargestellt werden. Dabei genügen dann die wenigen an diesen Gasen ausgemessenen Streifen, um die Konstanten der Formeln zu bestimmen und daraus die Trägheitsmomente der Moleküle zu entnehmen.

Nach der klassischen Quantentheorie[1] ist die Energie eines Rotators bei Benutzung von halbzahligen Quantenzahlen für die Rotation

$$W = h\,B\,(m - \tfrac{1}{2})^2 - h\,u^2\,B\,(m - \tfrac{1}{2})^4, \quad m = 1, 2 \ldots,$$

[1] Ich behalte mir vor, in einer gleich anschließenden Arbeit die Formeln der neuen Quantenmechanik an den vorliegenden Messungen zu prüfen.

dabei ist $$B = \frac{h}{8\pi^2 J_0}, \quad u = 2B\frac{1}{\nu_0}.$$

J_0 bedeutet das Trägheitsmoment des Moleküls, wenn es nicht durch Zentrifugalkräfte deformiert ist, u berücksichtigt die geringe Deformation des Moleküls durch die Zentrifugalkräfte bei höheren Rotationszuständen. u ist also im wesentlichen von der Starrheit der Bindung der beiden Atomkerne abhängig und steht daher nach der obigen Formel in Beziehung zu der Grundfrequenz ν_0 der Kernschwingung des Moleküls. Nach der Bohrschen Frequenzbedingung ergibt sich daraus für die Wellenzahl ν die Formel:

$$\nu = 2Bm - u^2 B(4m^3 - m), \quad m = 1, 2 \ldots$$

In dem zweiten Ausdruck der Formel kann man für alle in Betracht kommenden Fälle m neben $4m^3$ weglassen. Setzt man dann noch für u seinen Wert ein, so erhält man

$$\nu = (2B)m - 2(2B)^3 \frac{1}{\nu_0^2} m^3.$$

Um zu prüfen, wie sich die Messungen am HCl und HBr nach dieser Formel darstellen lassen, wurden nach drei verschiedenen Methoden Rechnungen durchgeführt: Erstens wurde in der Formel für ν_0 der Wert eingesetzt, der sich aus dem Rotationsschwingungsspektrum ergibt und die Konstante B dann so gewählt, daß die Formel die Messungen möglichst gut darstellt. Das bedeutet also eine Darstellung mit nur einer frei wählbaren Konstanten. Zweitens wurde sowohl der Koeffizient des linearen Gliedes wie der des kubischen Gliedes ganz unbestimmt angesetzt und erst aus den Messungen berechnet. Das muß natürlich eine etwas bessere Darstellung der Resultate ergeben, weil zwei Konstanten frei wählbar sind. Es ist dann interessant zu vergleichen, inwieweit die so gewonnenen Konstanten mit denen der ersten Darstellungsart übereinstimmen. Drittens wurde noch versucht, die Resultate mit einer Formel wiederzugeben, die an Stelle eines kubischen ein quadratisches Glied enthält, also wieder mit zwei willkürlich wählbaren Koeffizienten. Diese theoretisch ganz unbegründete, aber empirisch naheliegende Darstellungsart soll zeigen, inwieweit das experimentelle Material ein kubisches und kein quadratisches Glied verlangt. Die Koeffizienten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In der folgenden Zusammenstellung sind die unter den drei oben angegebenen Gesichtspunkten errechneten Formeln angegeben. Nach den Formeln sind die ν-Werte berechnet und die Differenzen zwischen den berechneten und den beob-

achteten Werten unter den mit ε bezeichneten Rubriken eingetragen. ε_1 bezieht sich auf die erste Formel, ε_2 auf die zweite usf.

In allen Fällen bleiben die Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung innerhalb der Grenzen des Meßfehlers, sogar auch bei den Formeln mit dem quadratischen Gliede (ε_2). Ganz sichere Schlüsse über die Bevorzugung oder Ablehnung einer oder der anderen Darstellungsart lassen sich daher nicht ziehen. Immerhin zeigen aber die unter den Rubriken stehenden Summen der Abweichungsquadrate, daß Qualitätsunterschiede vorhanden sind. Bei beiden Gasen ergibt die Darstellung mit dem kubischen Gliede bessere Übereinstimmung als mit dem quadratischen (die ε_2 sind kleiner als die ε_3), wie auch theoretisch zu erwarten war, allerdings ist der Unterschied nicht so deutlich, wie man vielleicht vermutet hätte. Die andere Frage, ob der Wert des Koeffizienten des

H Cl.

m	$\nu_{beob.}$	ε_1	ε_2	ε_3
4	83,03	− 0,16	− 0,04	− 0,12
6	124,30	− 0,24	− 0,11	− 0,11
7	145,03	− 0,07	+ 0,04	+ 0,07
8	165,63	+ 0,05	+ 0,12	+ 0,18
9	185,86	− 0,10	− 0,09	− 0,03
10	206,38	+ 0,16	+ 0,08	+ 0,10
11	226,50	+ 0,14	− 0,05	− 0,12
		$\Sigma \varepsilon_1^2 = 0{,}15$	$\Sigma \varepsilon_2^2 = 0{,}05$	$\Sigma \varepsilon_3^2 = 0{,}09$

1. $\nu = 20{,}832\, m - 0{,}00209\, m^3$, $\nu_0 = 2939\ \mathrm{cm}^{-1}$.
2. $\nu = 20{,}793\, m - 0{,}00163\, m^3$,
3. $\nu = 20{,}895\, m - 0{,}02667\, m^2$,

H Br.

m	$\nu_{beob.}$	ε_1	ε_2	ε_3
5	83,03	− 0,28	− 0,23	− 0,35
6	100,20	+ 0,32	+ 0,37	+ 0,30
7	116,27	− 0,13	− 0,08	− 0,10
10	165,55	− 0,03	− 0,00	+ 0,10
11	181,64	− 0,18	− 0,17	− 0,06
12	197,90	− 0,06	− 0,07	− 0,01
13	214,34	+ 0,33	+ 0,29	+ 0,28
14	229,90	− 0,04	− 0,12	− 0,25
		$\Sigma \varepsilon_1^2 = 0{,}35$	$\Sigma \varepsilon_2^2 = 0{,}33$	$\Sigma \varepsilon_3^2 = 0{,}38$

1. $\nu = 16{,}697\, m - 0{,}00139\, m^3$, $\nu_0 = 2590\ \mathrm{cm.}^{-1}$
2. $\nu = 16{,}685\, m - 0{,}00130\, m^3$,
3. $\nu = 16{,}808\, m - 0{,}02631\, m^2$,

kubischen Gliedes, wie er aus der theoretischen Formel folgt, brauchbar ist, wird beim HBr zugunsten der theoretischen Formel entschieden, dagegen ergibt sich beim HCl für ihn ein wesentlich anderer Wert, wenn man nach der Methode der kleinsten Quadrate ihn den Messungen bestmöglichst anpaßt, als wenn man ihn nach der theoretischen Formel berechnet (0,00209 statt 0,00163). Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Abweichungen tatsächlich noch nicht die zulässigen Fehlergrenzen überschreiten und ja von vornherein eine geringere Übereinstimmung zu erwarten ist, wenn man die Formel nur durch eine willkürlich wählbare Konstante den Messungen anpassen muß. Es kommt hinzu, daß das befriedigendere Resultat beim HBr etwas beweisender ist, weil dort die Messungen bis zu höheren m-Werten vorliegen, bei denen das kubische Glied eine größere Rolle spielt. Ich glaube daher zusammenfassend sagen zu dürfen, daß die theoretische Formel die Messungen innerhalb der Fehlergrenzen darstellt und daher für die anderen beiden Halogenwasserstoffe auch benutzt werden darf, daß aber zur eindeutigen Entscheidung über die Größe des kubischen Gliedes noch weiteres experimentelles Material für größere m-Werte erbracht werden müßte. Bemerkenswert ist, daß die gewisse Unsicherheit in der Größe des kubischen Gliedes nur mit einer sehr geringen Unsicherheit des linearen Gliedes verbunden ist. Je nachdem, ob man das kubische Glied nach der theoretischen Formel bestimmt oder es einfach den Messungen möglichst gut anpaßt, erhält man lineare Glieder, die sich beim HBr nur um 0,1 % unterscheiden, beim HCl um 0,2 %. Das ist insofern wichtig, als aus dem linearen Gliede das Trägheitsmoment des Moleküls berechnet wird. Nimmt man die theoretische Formel als richtig an, so zeigen die Zahlen, daß bei beiden Gasen die linearen Glieder bis auf 0,1 % bestimmt sind und daher auch die Trägheitsmomente mit diesem hohen Genauigkeitsgrade berechnet werden können.

Die in der vorigen Arbeit zur Diskussion stehende Frage, ob sich die Messungen der Rotationsspektren mit ganzen Quantenzahlen oder mit halben Quanten darstellen lassen, wurde schon damals zugunsten der halben Quanten entschieden. Alle Messungen dieser Arbeit bestätigen dieses Resultat ganz eindeutig. Besonders wichtig sind in dieser Hinsicht die Streifen mit kleinen m-Werten (beim HCl $m = 4$, beim HF $m = 2$).

Auf Grund der Resultate obiger Diskussion der Bandenformel sind die Messungen am HF und HJ ebenfalls nach dieser Formel berechnet worden. Die folgenden Tabellen geben die Resultate.

Die Tabellen zeigen, daß die Formeln die Beobachtung darzustellen vermögen. Die Abweichungen sind allerdings größer als bei den zuerst diskutierten Halogenwasserstoffen. Der Grund liegt in den schon eingangs besprochenen größeren experimentellen Schwierigkeiten und in der etwas geringeren Zahl von Einzelmessungen. Man darf wohl annehmen, daß die linearen Glieder der Gleichungen bis auf etwa 0,3 % festgelegt sind.

HF.

m	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	ε
2	82,56	82,21	+ 0,35
4	163,44	164,01	− 0,57
5	204,94	204,62	+ 0,32

$\nu = 41{,}142\, m - 0{,}00869\, m^3$, $\nu_0 = 4003\ \mathrm{cm}^{-1}$.

HJ.

m	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	ε
6	76,76	76,86	− 0,10
7	89,02	89,60	− 0,58
8	102,18	102,30	− 0,12
9	115,60	114,96	+ 0,64

$\nu = 12{,}840\, m - 0{,}000820\, m^3$, $\nu_0 = 2272\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Um obige Berechnung durchzuführen, braucht man den Wert von ν_0, d. h. die Lage des Nullpunktes des Rotationsschwingungsspektrums des betreffenden Gases. Während nun von HCl, HBr und HF dieses im kurzwelligen Ultrarot gelegene Spektrum seit langem genau bekannt ist, war es bisher nicht gelungen, das Rotationsschwingungsspektrum des HJ zu finden. Es wurde daher beim HJ ein Wert von ν_0 eingesetzt, wie er sich aus einer am Schluß der Arbeit angeführten Beziehung zwischen dem Rotationsspektrum und dem Rotationsschwingungsspektrum angenähert entnehmen läßt.

Wie schon in der früheren Arbeit gezeigt, läßt sich ein Vergleich der Messungen im Rotationsspektrum mit den Messungen im Rotationsschwingungsspektrum nach einer einfachen von Kratzer angegebenen Kombinationsbeziehung durchführen, die in der früheren Arbeit abgeleitet ist. Der wesentliche Gedanke dieser Kombination tritt vielleicht noch deutlicher zutage, wenn man das entsprechende Termniveauschema betrachtet. Die unteren Niveaus entsprechen den verschiedenen Rotationszuständen des Moleküls, wenn die Kernschwingung nicht angeregt ist, die oberen Niveaus entsprechen den verschiedenen Rotationszuständen des Moleküls, wenn die Kernschwingung mit einem Quant angeregt ist. Die

kleinen Pfeile in den unteren Niveaus entsprechen den Übergängen, die das Rotationsspektrum bilden. Die langen Pfeile entsprechen den Übergängen, die das Rotationsschwingungsspektrum bilden, bei denen sich das Kernschwingungsquant um $+1$ und das Rotationsquant um ± 1 ändert. Bildet man daher die Differenz zwischen zwei Schwingungszahlen des Rotationsschwingungsspektrums, die zum gleichen Endniveau führen (etwa die mit a und b bezeichneten Übergänge), so muß diese Differenz gleich der Summe der Schwingungszahlen zweier aufeinanderfolgender Linien des Rotationsspektrums sein (c und d in der Figur).

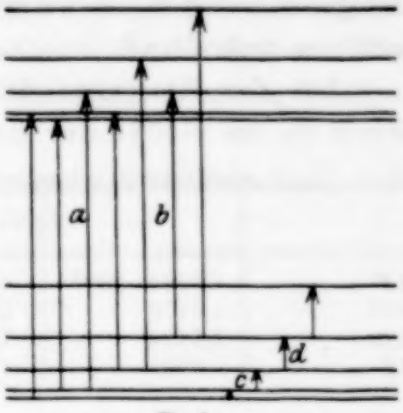


Fig. 1.

Der Vergleich für das HCl-Spektrum ist in der früheren Arbeit durchgeführt, es folgt hier unter Benutzung der gleichen Bezeichnungen der Vergleich am HBr.

HBr.

$\nu_{osz}^{+}(m-1) - \nu_{osz}^{-}(m+1)$	$\nu_{rot}(m) + \nu_{rot}(m-1)$	Differenz
2635,33 — 2452,22 = 183,11	83,03 + 100,20 = 183,23	— 0,12
2649,29 — 2432,89 = 216,40	100,20 + 116,27 = 216,47	— 0,07
2662,75 — 2413,49 = 249,26	116,27 + 132,86 = 249,13	+ 0,13
2675,71 — 2393,30 = 282,41	132,86 + 149,26 = 282,12	+ 0,29

Die Werte des Rotationsschwingungsspektrums sind der Arbeit von Imes[1] entnommen. Vom Rotationsspektrum sind die Streifen 5 bis 9 benutzt. Für die Streifen 5 bis 7 sind die direkt gemessenen Werte genommen, für die Streifen 8 und 9 liegen keine genauen Messungen vor, es wurden deshalb die Werte genommen, die sich nach Formel 1. auf S. 248 für HBr berechnen. Das bedeutet eine unbedenkliche Interpolation, da die Formel sowohl die vorhergehenden wie die nachfolgenden Streifen richtig wiedergibt. Auf die weiteren Streifen läßt sich der Vergleich nicht ausdehnen, weil das Rotationsschwingungsspektrum nicht weiter ausgemessen ist. Die Übereinstimmung zwischen obigen Zahlen ist praktisch vollkommen. Die Abweichungen bleiben alle unterhalb von 0,1 %. Dieser Vergleich ist deshalb so wichtig, weil er in der direktesten Weise die Grundvorstellung der Bandentheorie prüft und unabhängig davon ist, ob man die klassische Quantentheorie oder die neue Quantenmechanik zugrunde legt. Die Hoffnung,

[1] E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.

diese Kombinationsbeziehungen auch an ultravioletten Elektronensprungbanden der Halogenwasserstoffe prüfen zu können, ist leider zunichte gemacht durch Messungen der letzten Zeit, die gezeigt haben, daß die Halogenwasserstoffe im Ultraviolett nur ein kontinuierliches Absorptionsspektrum aufweisen [1].

Aus den Messungen der Rotationsspektren ergeben sich folgende Werte für die Größe der Halogenwasserstoffmoleküle:

	μ	$2B$	J_0	μr_0	r_0
HF	$1{,}5794 \cdot 10^{-24}$	41,142	$1{,}345 \cdot 10^{-40}$	$1{,}457 \cdot 10^{-32}$	$0{,}923 \cdot 10^{-8}$
HCl	1,6172	20,832	2,656	2,073	1,282
HBr	1,6424	16,697	3,314	2,333	1,420
HJ	1,6501	12,840	4,309	2,667	1,616

μ ist die reduzierte Masse des Moleküls, die sich nach der Formel $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ berechnet, wo für m_1 die Masse des Wasserstoffatoms ($1{,}008 \cdot 1{,}650 \cdot 10^{-24}$ g), für m_2 die Masse des betreffenden Halogenatoms gesetzt ist. $2B$ sind die aus den Messungen entnommenen Koeffizienten der linearen Glieder der Formeln, die B sind in Wellenzahlen cm^{-1} angegeben, wie sie aus den Messungen direkt erhalten werden. Will man nach der Formel $2B = \frac{h}{4\pi^2 J_0}$ das Trägheitsmoment J_0 berechnen, so müssen die B als Frequenzen (sec^{-1}) eingesetzt werden und zu diesem Zweck noch mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 2{,}9985 \cdot 10^{10}$ multipliziert werden. Für h wurde der Wert $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ genommen. Die vierte Spalte gibt die so berechneten Trägheitsmomente. Die nächste Spalte das mechanische Moment des Atoms, die letzte den Abstand der beiden Atomkerne. Wie schon früher gesagt, glaube ich den Werten für HCl und HBr eine Genauigkeit von etwa 0,1 %, den von HJ und HF eine solche von 0,3 % zusprechen zu dürfen.

Es darf vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß unter den angeführten Zahlen sich gewisse einfache Relationen aufdrängen. So stehen etwa die B annähernd im Verhältnis 3 : 4 : 5 : 10, wie folgende Tabelle zeigt:

$2B$	
41,142	$= 10 \cdot 4{,}114$
20,832	$= 5 \cdot 4{,}166$
16,697	$= 4 \cdot 4{,}174$
12,840	$= 3 \cdot 4{,}280$

[1] K. F. Bonhoeffer u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926; S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

Diese gewisse Gesetzmäßigkeit fiel beim Ausmessen der Banden sehr auf, weil etwa der fünfte und zehnte Streifen des HBr sehr nahe mit dem vierten und achten Streifen des HCl zusammenfällt und ferner die Streifen des HF sehr nahezu mit den geradzahligen Streifen des HCl zusammenfallen. Das HJ fügt sich dagegen nur schlecht in die Reihe. Die folgende Figur ergibt eine Übersicht über die ausgemessenen Streifen und zeigt die Koinzidenzen.

Ferner fällt auf, daß die Größen μr_0 nahezu im Verhältnis $5:7:8:9$ stehen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\begin{array}{l} \mu r_0 \\ 1{,}457 = 5 \cdot 2{,}915 \\ 2{,}073 = 7 \cdot 2{,}961 \\ 2{,}333 = 8 \cdot 2.916 \\ 2{,}667 = 9 \cdot 2{,}963 \end{array}$$

Wenn diese Übereinstimmung auch auffällig ist, so bleibt doch dahingestellt, ob und welche Bedeutung ihr zukommt.

Dagegen ist wesentlicher ein einfacher Zusammenhang zwischen der Grundfrequenz der Kernschwingung ν_0 und der Konstanten B des Rotationsspektrums. Es zeigt sich nämlich, daß ν_0^2 und $2B$ nahezu in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Auf diese Beziehung hat auch schon Kratzer[1] früher hingewiesen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht darüber mit dem neuen Zahlenmaterial für $2B$.

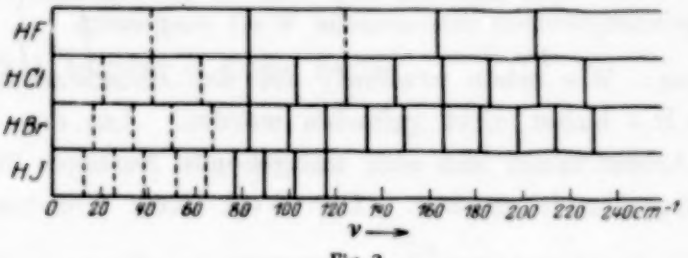


Fig. 2.

	ν_0	$2B$	$\frac{\nu_0^2}{2B}$
HF	4003	41,142	3895
HCl	2939	20,832	4146
HBr	2590	16,697	4018

Die Bedeutung dieser Beziehung tritt klarer hervor durch folgende kleine Umformung: Die Kernschwingung des Atoms kann man in erster Näherung als harmonische Schwingung auffassen. Es gilt daher die Beziehung

[1] A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 306, 1920.

$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{\varkappa}{\mu}}$. Hierbei ist $\varkappa$ eine Konstante, die die Bindung der beiden Kerne an ihre Gleichgewichtslage charakterisiert, μ ist wieder die reduzierte Masse des Moleküls. Ferner gilt für B die bereits oben angeführte Beziehung

$$2B = \frac{h}{4\pi^2 J_0} = \frac{h}{4\pi^2 \mu r_0^2},$$

daher ist

$$\frac{\nu_0^2}{2B} = \frac{\frac{1}{4\pi^2}\frac{\varkappa}{\mu}}{\frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2}} = \text{const}\ \varkappa r_0^2.$$

Da sich diese Größe dem Experiment nach als konstant erweist, so folgt, daß bei den Halogenwasserstoffen die Bindung der Atomkerne an die Gleichgewichtslage umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes der Kerne ist. Obige Beziehung wurde benutzt, um den noch unbekannten Wert von ν_0 für HJ annähernd zu berechnen. Es wurde dazu angenommen, daß die Beziehung auch für HJ gilt und für $2B$ wurde der aus dem Rotationsspektrum entnommene Wert eingesetzt.

Nachtrag: Wie schon erwähnt, ist das Rotationsschwingungsspektrum des HJ bisher nicht gefunden worden. Aus den Daten der vorliegenden Arbeit lassen sich aber weitgehende Aussagen über die zu erwartende Doppelbande machen. Der Wert ihrer Konstante ν_0 berechnet sich aus der Beziehung $\frac{\nu_0^2}{2B} = \text{const}$ zu ungefähr $\nu_0 = 2272\,\text{cm}^{-1}$ oder $\lambda = 4{,}40\,\mu$. Dieser Wert wurde bereits auf S. 250 zur Darstellung des Rotationsspektrums benutzt. Ferner läßt sich aus dem bekannten Trägheitsmoment des Moleküls berechnen, daß die beiden Stellen stärkster Absorption etwa bei den Wellenzahlen 2294 und 2192 cm^{-1} zu erwarten sind ($\lambda = 4{,}35$ und $4{,}56\,\mu$). Daraus folgt, daß die kurzwellige Hälfte der Doppelbande nur schlecht zu beobachten sein kann, da sie noch in den Bereich der starken CO_2-Absorptionsstelle bei $4{,}27\,\mu$ fällt. Bekanntlich ist die Absorption der Kohlensäure an dieser Stelle so stark, daß der geringe Gehalt der Zimmerluft an diesem Gase genügt, um die Strahlung bis auf wenige Prozente zu absorbieren. Dagegen müßte die langwellige Hälfte der HJ-Doppelbande der Beobachtung gut zugänglich sein. Ich habe deshalb ein Ultrarotspektrometer mit Flußspatprisma und ein 60 cm langes Absorptionsrohr aufgebaut und habe in der angegebenen Gegend nach HJ-Absorption gesucht. Ich glaube sie auch

gefunden zu haben. Sie ist allerdings nur gering (etwa 10 % im Maximum) und macht daher exakte Messungen schwierig. Bei allen Versuchen trat ein Absorptionsmaximum in der Gegend von 4,53 μ deutlich hervor, das also mit dem bei 4,56 μ erwarteten zu identifizieren wäre. Die andere Stelle maximaler Absorption auf der langwelligen Seite der CO_2-Bande war, wie vorauszusehen, weniger deutlich und nicht so sicher reproduzierbar. Sie lag etwa bei 4,30 μ (bei 4,35 μ erwartet). Außer an den angeführten Stellen trat noch eine andere ähnlich schwache Doppelbande in der Gegend von 3,9 μ auf, die sich zwanglos als die Rotationsschwingungsbande des H Br erklärt und von geringen H Br-Mengen verursacht wird, durch die die käufliche Jodwasserstoffsäure verunreinigt ist. Gerade im Vergleich zu dieser H Br-Bande war es auffällig, wie verhältnismäßig schwach die Absorption in der Rotationsschwingungsbande des H J ist. Bei den Rotationsspektren ist das des H J zwar auch weniger intensiv als das des H Br, der Unterschied ist aber nur gering. Ich glaube nach den obigen Messungen sagen zu können, daß das Rotationsschwingungsspektrum des H J an der erwarteten Stelle gefunden worden ist, daß es aber sehr schwach ist.

Physikal. Institut d. Univ. Berlin.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

Die absolute Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten mit der Ellipsoidmethode.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 31. Mai 1927.)

Nach Richtigstellung eines Rechenfehlers einer früheren Arbeit wird gezeigt, daß die Ellipsoidmethode des Verfassers zur Absolutbestimmung von Dielektrizitätskonstanten von leitfähigen Flüssigkeiten bei beliebiger Frequenz geeignet ist, und die Dielektrizitätskonstante des Wassers zu 78 bei 50 Per/sec festgestellt.

In dieser Zeitschrift habe ich vor einiger Zeit eine Methode angegeben[1], die theoretisch die Möglichkeit der Messung von Dielektrizitätskonstanten (DEK) von Flüssigkeiten beliebig großer Leitfähigkeit zuläßt. Die angegebene Methode hat ferner den Vorzug gegenüber anderen, eine absolute zu sein, d. h. die DEK lassen sich aus einer einzigen Messung mit dem Apparat auswerten, ohne daß eine Eichung desselben mit einer Substanz von bekannter DEK notwendig wäre.

Bevor über eine derartige Untersuchung berichtet werden soll, ist es jedoch notwendig, einen Rechenfehler, der in der zitierten Arbeit unterlaufen war, richtigzustellen[2], durch den die dort angegebenen Resultate um einen numerischen Faktor verfälscht werden. Infolge dieses Versehens sind die folgenden Formeln (in der alten Numerierung) wie folgt zu verändern:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = -2x\frac{b^2}{m}, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial y} = -2y\frac{a^2}{m}, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial z} = -2z\frac{a^2}{m} \tag{14}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_0^x &= E\cos\vartheta + \alpha X_0 + \frac{4x}{a^2}\,\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m} \\ \mathfrak{E}_0^y &= -E\sin\vartheta + \beta Y_0 + \frac{4y}{b^2}\,\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m} \\ \mathfrak{E}_0^z &= \frac{4z}{b^2}\,\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$D = \frac{2\varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta}{\left(X_0 + \frac{4}{\mu - 1}\right)\left(Y_0 + \frac{4}{\mu - 1}\right)} \cdot \frac{b^2}{a^4}(a^2 - b^2)\lambda \tag{21}$$

---

[1] R. Fürth, ZS. f. Phys. **22**, 98, 1924.

[2] Herrn stud. Holländer bin ich für den Hinweis auf diesen Fehler zu Danke verpflichtet.

$$Y_0 = \frac{\pi}{k}\left(1 - \frac{4}{\pi k}\right) \tag{25 b}$$

$$a > b \quad D = -\varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \, \frac{a b^2}{6} \, \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \, \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \varkappa^2 \log \frac{2}{\varkappa e}} \tag{28}$$

$$a < b \quad D = \varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \, \frac{a b^2}{6} \, \frac{\mu - 1}{\mu} \, \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \frac{\pi}{4\varkappa}} \tag{29}$$

$$\tfrac{4}{3} g s \pi a b^2 = h \pi r^2 \tag{31}$$

$$a > b \quad \alpha = -\varepsilon_0 \frac{E^2 \sin 2\vartheta}{4\pi} \, \frac{h l}{\tau r^2 g s} \, \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \, \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \varkappa^2 \log \frac{2}{\varkappa e}} \tag{32}$$

$$a < b \quad \alpha = \varepsilon_0 \frac{E^2 \sin 2\vartheta}{4\pi} \, \frac{h l}{\tau r^2 g s} \, \frac{\mu - 1}{\mu} \, \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \frac{\pi}{4\varkappa}} \tag{33}$$

Alle an diese Formeln geknüpften Folgerungen in der bezogenen Arbeit bleiben augenscheinlich von den Änderungen unberührt.

Für das Folgende ist es notwendig, eine weitere Spezialisierung der Formel (21) bzw. (28), (29) vorzunehmen, nämlich für den in der Praxis häufigsten Fall, daß die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit gegenüber der Leitfähigkeit des Ellipsoidmaterials klein ist. In diesem Falle ist nämlich $\mu \gg 1$ und die Formel (21) geht in die folgende über:

$$D = \varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \, . \, A, \tag{34}$$

worin A jetzt nur mehr von der geometrischen Gestalt des Ellipsoids abhängt, also eine Apparatkonstante ist, nämlich

$$A = \frac{b^3 (a^2 - b^2)}{a X_0 Y_0} \cdot \lambda. \tag{35}$$

Hierin ist für X_0, Y_0 und λ aus (23) und (24) der bezogenen Arbeit einzusetzen. Für die beiden Extremfälle des Achsenverhältnisses $\varkappa = \frac{b}{a}$ wird hieraus

$$\left.\begin{aligned} a > b \quad A &= -\frac{a^3}{6 \log \frac{2}{\varkappa e}}, \\ a < b \quad A &= \frac{2 b^3}{3 \pi}. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Die Brauchbarkeit der Methode für Relativmessungen wurde von mir[1] selbst in einer provisorischen Versuchsanordnung mit einem Nickel-

[1] R. Fürth, Phys. ZS. **25**, 676, 1924.

ellipsoid und einer NaCl-Lösung geprüft, wobei sich zeigte, daß die Methode im großen und ganzen gut brauchbar war, jedoch gewisse Anomalien (scheinbare Abhängigkeit des ε_0 von E) auf Fehlerquellen hinwiesen.

Auf meine Anregung hat Pechhold im hiesigen Institut diese Versuche mit verbesserten Hilfsmitteln wieder aufgenommen und festgestellt, daß die Fehlerquelle in Polarisationserscheinungen am Ellipsoid und an den Elektrodenplatten gelegen war. Sie ließ sich vollständig dadurch beseitigen, daß Ellipsoid und Platten aus gut platiniertem Platin hergestellt wurden. Die genaue Diskussion ist in der kürzlich erschienenen Arbeit von R. Pechhold enthalten[1].

Pechhold konnte die genaue Gültigkeit der Formel (34) mit konstantem A feststellen und die Formel benutzen, um mit ihrer Hilfe die DEK verschiedener wässeriger Elektrolytlösungen, bezogen auf die DEK des Lösungsmittels, in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Frequenz des angelegten Wechselfeldes von 50 Per/sec zu bestimmen. Die Messungen konnten bis zu Leitfähigkeiten von $4 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ erstreckt werden mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 %. Bei größeren Leitfähigkeiten macht sich die Erwärmung der Flüssigkeit störend bemerkbar. Die Resultate sind der erwähnten Annalenarbeit zu entnehmen.

Da die DEK des Wassers durch zahlreiche Forscher recht genau bestimmt ist, kann man von solchen relativen Werten der DEK zu absoluten übergehen, wenn man sie mit der DEK des Wassers multipliziert. Dies kann man aber auch so erreichen, daß man den Apparat ein für allemal mit einer geeigneten Flüssigkeit, deren DEK bekannt ist, eicht. Am besten eignet sich hierzu Luft, da man hier mit hinreichender Annäherung einfach ε_0 gleich 1 setzen kann. Durch Vergleich der Ausschläge des Ellipsoids in Luft und in Wasser erhält man so die DEK des Wassers. Sie ergibt sich nach meinen eigenen Messungen und denen von Pechhold zwischen 76 und 82.

Wie eingangs erwähnt, kann man nun aber bei dieser Methode von einer Eichung überhaupt absehen, da sich aus (34) und (35) bzw. (36) ε_0 aus lauter leicht meßbaren Größen der Apparatur bestimmen läßt. Eine solche Absolutbestimmung für Wasser wurde nun von mir an der Pechholdschen, l. c. näher beschriebenen Anordnung durchgeführt.

Aus den Achsen des verwendeten Ellipsoids $a = 0{,}01$ cm, $b = 0{,}4$ cm, $\varkappa = 40$ cm berechnet man nach (35)

$$A = 0{,}0129,$$

[1] R. Pechhold, Ann. d. Phys. **83**, 427, 1927.

während sich aus der Näherungsformel (36) der nicht sehr verschiedene Wert $A = 0{,}0136$ ergeben hätte.

D hängt mit dem gemessenen Ausschlagswinkel α des Ellipsoids zusammen durch die Formel (30)

$$\alpha = \frac{2}{\pi\tau}\frac{Dl}{r^4}, \tag{30}$$

worin τ den Torsionsmodul des Aufhängefadens, l seine Länge und r seinen Radius bezeichnen. τ beträgt für den verwendeten Quarzfaden ungefähr $2{,}5 \cdot 10^{11}$ abs. Einh., r wurde unter dem Mikroskop zu $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm gemessen. Da diese Angaben nicht sehr genau sind, wurde die in (30) allein eingehende Größe τr^4 auf dem folgenden Wege unabhängig bestimmt.

An ein Stück l_1 des zur Messung verwendeten Quarzfadens wurde am unteren Ende axial ein dünner Metallzylinder vom Radius R und der Masse M angehängt und die Schwingungsdauer t dieses Systems gegenüber Torsionsschwingungen durch Abzählung von 200 Schwingungen gemessen. Nach einer bekannten Formel ist

$$t = \pi\sqrt{\frac{K \cdot 2l_1}{\tau\pi r^4}},$$

worin K das Trägheitsmoment des angehängten Körpers, in unserem Falle $K = \frac{1}{2}R^2M$ bedeutet. Aus dieser Formel folgt mit Benutzung der gemessenen Werte $R = 0{,}095$ cm, $M = 0{,}41$ g, $l_1 = 2{,}45$ cm, $t = 0{,}475$ sec:

$$\frac{\tau\pi r^4}{2} = \frac{\pi^2 K l_1}{t^2} = 0{,}198,$$

während sich aus den obigen Angaben für τ und r der hiervon wenig verschiedene ungenaue Wert 0,187 ergeben hätte.

Aus (30) folgt nun für D mit $l = 17{,}5$ cm

$$D = \frac{0{,}198 \cdot \alpha}{17{,}5} = 0{,}0113\,\alpha,$$

und daraus gemäß (34) mit Benutzung des oben berechneten Wertes von A und für $\vartheta = 45^0$

$$\varepsilon_0 = \frac{D}{E^2 A} = 0{,}877\frac{\alpha}{E^2}. \tag{37}$$

Von Pechhold wurde die Größe $\xi = \frac{s}{v^2}$ gemessen, worin s der Ausschlag in Skalenteilen bei der mit Spiegel und Skale durchgeführten Messung und v die an die Platten angelegte effektive Wechselspannung

in Volt ist. Nennen wir L den Abstand der Skale vom Spiegel, gemessen in Skalenteilen, dann ist $\alpha = \frac{s}{2L}$. Ferner gilt, wenn d der Abstand der Elektrodenplatten im Apparat ist, $E = \frac{v}{300\,d}$. Daraus folgt für die in (37) einzusetzende Größe:

$$\frac{\alpha}{E^2} = \frac{s}{2L}\left(\frac{300\,d}{v}\right)^2 = \xi\,\frac{(300\,d)^2}{2L}.$$

In unserem Falle war $d = 3\,\text{cm}$, $L = 80$, ferner für den oben gemessenen Quarzfaden für Wasser nach Pechhold $\frac{1}{\xi} = 57{,}2$ und hieraus ergibt sich

$$\frac{\alpha}{E^2} = 88{,}5\,.$$

Durch Einsetzung in (37) erhalten wir schließlich für die DEK des Wassers

$$\varepsilon_0 = 0{,}877\,.\,88{,}5 = \mathbf{77{,}6}.$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen, die schätzungsweise etwa 6 % betragen dürften, vollkommen mit den anderweitig bekannten Werten der DEK des Wassers überein, womit also in der Tat, wie eingangs behauptet wurde, die Brauchbarkeit der Ellipsoidmethode für absolute Messungen der DEK von Leitern hervorgeht.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 7.)

Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld[1].

Von **Erwin Wrede** in Hamburg[2].

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1927.)

Es wurden Molekularstrahlen von binären Salzen erzeugt und in einem inhomogenen elektrischen Feld abgelenkt. In Übereinstimmung mit der Theorie ergaben sich angezogene und abgestoßene Moleküle. Das aus der Größe der Ablenkung folgende Dipolmoment hatte die erwartete Größenordnung.

Das Molekül eines binären heteropolaren Salzes, z. B. KCl, ist ein elektrischer Dipol, auf den in einem inhomogenen elektrischen Feld eine Kraft wirkt. Ein Molekularstrahl aus solchen Dipolmolekülen wird daher in einem derartigen Felde eine Ablenkung erfahren. Die Theorie dieses Effekts, die zuerst von Kallmann und Reiche[3] entwickelt wurde, zeigt allerdings, daß infolge der Wärmerotation das Molekül ohne Feld nur als Quadrupel wirkt und erst durch die Wirkung des Feldes ein der elektrischen Feldstärke proportionales Dipolmoment entsteht. Infolgedessen bleibt die praktisch erreichbare Ablenkung klein, ist jedoch infolge der Empfindlichkeit der Molekularstrahlmethode durchaus meßbar. Den Nachweis derselben erbrachten die im folgenden beschriebenen Versuche.

Das zu untersuchende Salz wurde in einem Ofen verdampft und ins Hochvakuum ausgestrahlt. Ein ausgeblendetes Strahlenbündel wurde dann in einem inhomogenen elektrischen Feld, das durch Draht und Platte als einander gegenüberstehende Elektroden gebildet wurde, abgelenkt. Der Strahl wurde aufgefangen auf einem mit flüssiger Luft gekühlten Auffangeplättchen, der Niederschlag zur besseren Sichtbarmachung mit Quecksilberdampf entwickelt.

---

[1] Die wesentlichen Resultate der vorliegenden Arbeit wurden bereits auf der Gauvereinssitzung der Dtsch. Phys. Ges. in Braunschweig am 14. Februar 1926 von O. Stern anläßlich eines allgemeineren Vortrages zur Molekularstrahlmethode mitgeteilt, während die endgültige Publikation sich aus äußeren Gründen verzögert hat.

[2] Teil 1 der Hamburger Dissertation, 1926.

[3] A. Kallmann und F. Reiche, ZS. f. Phys. **6**, 352, 1921, vgl. auch O. Stern, U. z. M. 1, ZS. f. Phys. **39**, 761, 1926.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 zu sehen. Das Ofenröhrchen *Or* mit dem gläsernen Behälter *Sr*, das die zu verdampfenden Salze enthielt, befand sich in einem von außen zu heizenden Glasrohr *Hr* aus Felsenglas von Schott, Jena, über das ein elektrischer Heizkörper geschoben werden konnte. Dieses Glasrohr ging, wie in der Figur zu sehen ist, in ein weiteres Zylinderrohr *Zr* über, das in einem Konusschliff endete. Der Fortsatz des Rohres am Mantelschliff, der wegen der hier angebrachten Leitungsdurchführungen aus gewöhnlichem Glas hergestellt war, schloß ab mit einem nach innen eingezogenen gabelförmig auslaufenden Dewargefäß. Dieses Gabelrohr *Gr* ragte also ins Vakuum hinein und konnte von außen mit flüssiger Luft gefüllt werden. An ihm waren sämtliche Metallteile, abgesehen vom Ofen und vom Auffangeplättchen, angebracht: Die Elektroden (Draht *D* und Platte *P*) mit hülsenförmigen Haltern H_D und H_P, je auf beiden Gabelarmen aufgesteckt und

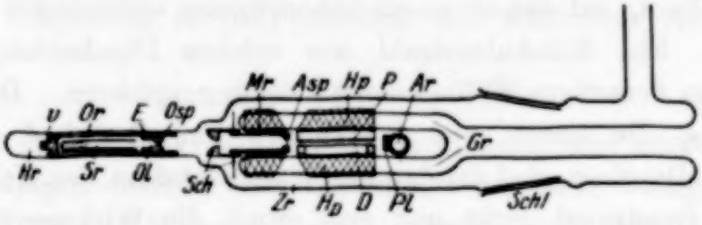


Fig. 1.

so sich isoliert gegenüberstehend, dahinter ein Messingröhrchen *Mr*, an zwei Aufsteckhülsen von beiden Gabelarmen getragen, auf dem, dem Felde zugekehrt, der Abbildespalt *Asp* und auf der Ofenseite eine Vorrichtung zur Abschirmung des Salzdampfes *Sch* angebracht war. Weiter befand sich an dem Röhrchen *Mr* noch ein von außen durch einen Stabmagneten zu betätigender Schieber zur zeitweiligen Unterbrechung des Strahles (in der Figur nicht eingezeichnet). Das Auffangeplättchen *Pl* saß mit einer Aufsteckhülse an einem Auffangeröhrchen *Ar*, das an einem Drehschliff angebracht senkrecht durch die beiden Arme des Gabelrohres *Gr* hindurchragte. Eine schräge Aufstellung des Apparats (Fig. 2) ermöglichte es, daß sowohl das Auffangeröhrchen *Ar* als auch das senkrecht dazu stehende Gabelrohr mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte.

Durch die Anordnung fast aller Einzelteile auf einem innen mit flüssiger Luft gefüllten Gabelrohr erreichte der Verfasser, daß alle Schwierigkeiten mit dem Vakuum und mit der Aufrechterhaltung des Feldes so gut wie ausgeschaltet waren, denn alle Metallteile, mit Ausnahme des Ofens, waren gut gekühlt. Diese Vorteile wurden jedoch um den Preis einer langwierigen Justierung erkauft, da der Ofen einerseits und der

Abbildespalt mit Feldstrecke andererseits durch den Schliff in zwei Teile getrennt wurden. Ein besonderer Nachteil des Apparats war der, daß die erforderlichen Verdampfungstemperaturen der untersuchten Salze (etwa 700° C) nahezu an der Erweichungsgrenze des hier verwendeten Felsenglases lagen. Bei jedem Versuch legte sich das Glas dem hinein-

Fig. 2.

gesteckten und allerdings gut eingepaßten eisernen Ofenröhrchen dicht an. Der Durchmesser des von außen geheizten Glasrohres *Hr* wurde bei mehrstündigem Versuch oft um 0,1 bis 0,2 mm zusammengedrückt. Es mußte daher für nachfolgende Versuche sehr oft erneuert werden.

Justierung. Zur Justierung wurde eine indirekte Methode angewandt. Der Ofenspalt *Osp* wurde zu einem Visierungsschlitz *Vs* des Ofenröhrchens und die Plattenelektrode *P* zum Abbildespalt *Asp* parallel gemacht (Fig. 1 und 2). Durch Drehen des Ofenröhrchens *Or* im zusammengesetzten Apparat wurden Plattenelektrode und Visierungsschlitz in eine Ebene gebracht, womit dann die Spalte parallel standen. Um zu zeigen, daß der Strahlengang trotzdem mit verhältnismäßiger Genauigkeit sichergestellt werden konnte, beschreiben wir die Durchführung der Justierung, die in sieben Stufen vor sich ging, etwas ausführlicher.

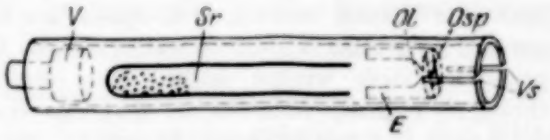


Fig. 3.

Da schon eine kleine Drehung des Schliffes *Schl* zur Folge hatte, daß der Strahlengang aus der Richtung kam und daß nach Einsetzung des Ofenspalts die Parallelität der Spalte verloren ging, so wurden, damit der Schliff immer genau in dieselbe Lage gedreht werden konnte, feine Tintenstriche als Markierungen auf den rauhen Schlifflächen angebracht. Es wurde nun zunächst das fast bei jedem Versuch neu anzuschmelzende Heizrohr *Hr* hinten geöffnet oder entsprechend offen gelassen, aus dem hineinzusetzenden Ofenröhrchen *Or* das Salzröhrchen *Sr* und der hintere Verschluß *V* entfernt und das Ofenloch *Ol* von 0,4 mm Durchmesser durch Zurückschieben der darüber liegenden kleinen Spaltbacken *Osp* zur Durchsicht frei gemacht. Ebenfalls wurde der Abbildespalt *Asp* ganz geöffnet oder gegebenenfalls durch Abziehen der mit ihm zusammenhängenden Metallteile vom Gabelrohr ganz entfernt. Das Ofenloch war bei 0,4 mm Durchmesser klein genug, um als Diopterviser genügende Genauigkeit zu gewährleisten, zumal der Draht, der als die eine Elektrode diente, bei 0,6 mm Durchmesser etwa von derselben Größenordnung war.

Als erste Stufe der Justierung mußte der Draht *D* parallel zu einer Visierlinie eingestellt werden, die vom Ofenloch her durch die Mitte der Spaltlänge des Abbildespaltes *Asp* ging. Dazu wurde am hinteren Ende des Drahtes ein kleines Kreuz aus dünnen Drähtchen angeheftet, so daß man durch das Ofenloch visierend die Lage des Drahtendes hinter der Projektion seines Anfanges feststellen konnte. Durch Biegen und Umlöten konnte der Draht in die gewünschte Lage gebracht werden. Die hierbei zu erzielende Genauigkeit war hinreichend, denn der Strahlengang konnte nach dem Versuch auf folgende Weise festgelegt werden. Durch Streustrahlung bildeten sich Draht und Platte auf dem Auffangeplättchen in der Projektion mit ab (vgl. Fig. 6). Damit war festgelegt, in welchem Abstande der Strahl am hinteren Ende des Drahtes vorbeilief. Indem man durch den Abbildespalt *Asp* ein dünnes Platinbändchen zog, konnte man den Strahlengang am Draht entlang genau nachbilden.

Als zweites mußte die andere Elektrode in ihre Lage gebracht werden. Es war dies eine ebene Messingplatte, die einem als Halter und Aufsteckhülse aus einem Stück gebogenen Kupferblech aufgelötet wurde. Die Platte mußte sowohl zur Achse des Drahtes als auch zur Spaltebene parallel stehen. Sie wurde durch Drehung der Hülse und Biegung am Halter gerichtet. Da ihre Grenzen unter dem kleinen Winkel nicht gut zu sehen waren, wurde als Hilfsmittel ein feiner Draht quer über die Platte gespannt. So konnte die Parallelität zum Abbildespalt mit Hilfe eines Mikroskops einmal durch Einstellung eines Fadens auf den Hilfsdraht, das anderemal durch Einstellung auf die Kante einer Spaltbacke kontrolliert werden. Die Genauigkeit der Parallelität zwischen Plattenelektrode und Abbildespalt war deshalb wichtig, weil später der Ofenspalt, oder vielmehr der zu ihm parallel gerichtete Visierungsschlitz *Vs* des Ofenröhrchens *Or* (Fig. 3), zur Platte parallel gestellt werden mußte. Eine direkte Methode zur Parallelstellung von Ofenspalt *Osp* und Abbildespalt *Asp* war wegen der Kleinheit des Ofenloches und der Länge des Rohres nicht angängig. Der Abstand zwischen Draht und Platte wurde mit kalibrierten Drähten ausgemessen.

Als drittes wurde nun der Abbildespalt in eine solche Lage gebracht, daß der Weg des Strahles in 0,1 bis 0,2 mm Abstand am Draht entlang führte. Die eine Spaltbacke wurde entsprechend weit vorgeschoben. Die Kontrolle dafür gab ein an ihre Schneide angelegtes und am Draht entlanggeführtes dünnes Platinbändchen.

Die nun folgende Einstellung der Spaltbreite auf 0,05 mm geschah nach Abziehung des ganzen Metallstücks unter dem Mikroskop.

Der Verdampfungsraum (Fig. 2) bestand aus einem eisernen Röhrchen *Or*, in das vorn ein Einsatz *E* mit Ofenloch *Ol* und davorgesetzten Spaltbacken *Osp* hineingeschoben wurde, und zwar mit einer Versenkung von 8 mm; am hinteren Ende bildete ein deckelförmiges Stück *V* den Verschluß. Der Ofenspalt wurde unter dem Mikroskop über die Mitte des Ofenloches gesetzt und seine Breite auf 0,05 mm eingestellt.

Das Ofenröhrchen *Or* war vorn durch einen Sägeschnitt *Vs* (Visierungsschlitz) von 8 mm Länge aufgeschnitten. Durch Drehen des Einsatzes *E* wurde der Ofenspalt mit diesem Schlitz in eine Ebene gebracht. Als Hilfsmittel zur mikroskopischen Kontrolle wurde in dem Schlitz *Vs* quer durch das Ofenröhrchen ein Faden gespannt, der zum Ofenspalt des Einsatzes parallel stehen mußte, wenn Spalt und Schlitz in einer Ebene lagen.

Jetzt konnte der ganze Apparat zusammengesetzt werden. In das Ofenröhrchen wurde ein mit dem zu untersuchenden Salz gefülltes Glasröhrchen (*Sr*) hineingebracht und der hintere Verschluß *V* eingesetzt. Dann wurde, nachdem der große Schliff *Schl* in seine durch Markierungen kenntlich gemachte Normallage gebracht war, das Ofenröhrchen *Or* in das von außen zu heizende Glasrohr *Hr* hineingeschoben. Den so zusammengesetzten Apparat hielt man nun in seiner Länge quer zum Auge, und durch die Glaswände hindurchvisierend drehte man das Ofenröhrchen mit geeigneten Hilfswerkzeugen so, daß die Plattenelektrode *P* und der Schlitz des Ofenröhrchens *Vs* in derselben Ebene lagen. Mit Hilfe von hell-dunklen Grenzen (z. B. Fensterrahmen) hinter dem Apparat ließ sich diese Einstellung so genau ausführen, daß auch bei längerem Ofenspalt noch eine ausreichende Parallelität zu erreichen wäre. Nach vollendeter Justierung konnte das zu heizende Glasrohr *Hr* hinten zugeschmolzen werden, nachdem noch ein gläserner Halter, der ein Gleiten des Ofenröhrchens nach dem ersten Ausheizen verhindern sollte, hineingesetzt war.

Hochspannung. Als Generator für die anzulegende Hochspannung wurde eine gewöhnliche Influenzmaschine kleineren Formats mit Motorantrieb benutzt. Als Spannungsmesser dienten ein bzw. zwei Braunsche Elektrometer mit einem Meßbereich von je 10000 Volt. Bei höheren Spannungen wurden beide Instrumente hintereinander geschaltet, und zwar so, daß die beiden Gehäuse geerdet wurden. Ein Vergleich mit einem später eingestellten statischen Voltmeter von Hartmann und Braun mit einem Meßbereich von 15000 Volt ergab genügende Übereinstimmung, so daß die Fehlergrenze etwa 10% betragen dürfte. Zur Konstanthaltung der Hochspannung dienten neben Kapazitäten verschiebbare Büschel aus dünnen Drähten, die alle überschüssigen Ladungen absaugten und außerdem so eingestellt wurden, daß die Nullspannung möglichst in der Mitte der positiven und negativen Elektrometerspannungen lag. Die erreichte Konstanz der Spannung bei einem mehrstündigen Versuch betrug etwa 3 bis 5%.

Auffangeplatte. Das silberne Auffangeplättchen (*Pl*) wurde wie in früheren Arbeiten des hiesigen Instituts fein poliert und durch Auskochen in absolutem Alkohol gereinigt.

Versuchsausführung. Die Ausführung eines Versuchs ging etwa folgendermaßen vor sich. Nach dem Leerpumpen des Apparats wurde zunächst der Ofen zur Entgasung bei 600° C längere Zeit ausgeheizt. In der Regel wurde dann die Apparatur über Nacht im Vakuum stehen gelassen. Um das Auffangeplättchen *Pl* vor dem Quecksilberdampf und sonstigen Niederschlägen zu schützen, wurde es geheizt, indem in das Dewargefäß *Ar*, an dem es mit seiner Aufsteckhülse saß, Anilin eingeführt und mit einer Heizspirale auf Siedetemperatur gehalten wurde. Nachdem nun am anderen Tage ein genügendes Vakuum erreicht war, wurde zunächst ein dem Auffangeröhrchen *Ar* gegenüber nach unten hängender Rohransatz in flüssige Luft getaucht. Dieses Rohr (siehe Fig. 2) verhinderte, daß beim Entwickeln ein zu hoher Quecksilberdampfdruck im Apparat entstand. Dann wurde das Gabelrohr *Gr* mit flüssiger Luft gefüllt, die Ofentemperatur bis nahe an die Versuchstemperatur gebracht und die gewünschte Hochspannung angelegt. Wenn im Apparat keinerlei Leuchterscheinungen mehr auftraten, wurde die Heizung aus dem Auffangeröhrchen *Ar* herausgenommen, das Anilin entfernt und statt dessen flüssige Luft eingefüllt. Die Exposition konnte nun beginnen. Die Ofentemperatur wurde auf ihren richtigen Wert gebracht und der Strahlengang durch Betätigung eines magnetischen Schiebers freigegeben. Nach einer Bestrahlung von etwa $3^1/_2$ Stunden, in welcher Zeit jedoch die Striche der meisten Salze außer TlJ, dessen Erscheinungszeit ähnlich so kurz wie bei Metallen war, noch nicht sichtbar wurden, konnte der Versuch abgebrochen werden. Für die jetzt vorzunehmende Entwicklung des Salzniederschlages mußte sich das Gabelrohr *Gr* mit seinen Metallteilen bis auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei das untere Kühlrohr und das Auffangeplättchen gekühlt blieben. Dann wurde die Leitung zur Pumpe abgesperrt, die Kühlkugel über der Pumpe entleert und ebenfalls auf Zimmertemperatur erwärmt. Alsdann konnte man durch Öffnen der Pumpleitung von jeweils $^1/_2$ bis 2 Minuten Quecksilberdampf in den Apparat einströmen lassen, womit eine genügende Entwicklung erreicht war. Die Sichtbarkeit der Striche kam in der Hauptsache erst während des Anwärmens des Auffangeplättchens heraus.

Versuchsergebnisse. Es wurden an Salzen untersucht: KJ, TlJ, NaJ, CsCl und RbBr. Von KJ bringen wir eine Aufnahme (Fig. 4), die ein und denselben Strich in seinen verschiedenen Veränderungen an der Luft zeigt. Man sieht von links nach rechts eine Wanderung der Niveaulinien gleicher Intensität und schließlich bei der fünften Aufnahme, die am folgenden Tage gemacht wurde, eine Umkehr von hell und dunkel.

Die Daten dieses Versuchs sind: Ofenspalt 0,4 × 0,05 mm, Abbildespalt 4 × 0,05 mm, ganze Länge des Strahlweges etwa 10,5 cm, Weg vom Abbildespalt bis zum Auffangeplättchen etwa 5 cm, Länge des Feldes 40 mm, Weg hinter dem Felde etwa 3,5 mm, Abstand zwischen Draht und Platte etwa 0,82 mm, Gang des Strahles im Feld etwas schräg zum Draht mit schätzungsweise 0,15 mm Abstand vom Draht beginnend und sich am anderen Ende des Drahtes auf 0,28 bis 0,30 mm entfernend;

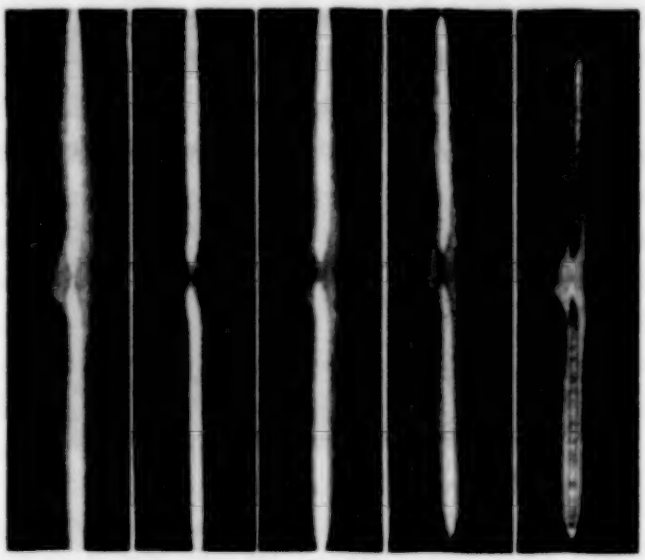


Fig. 4.

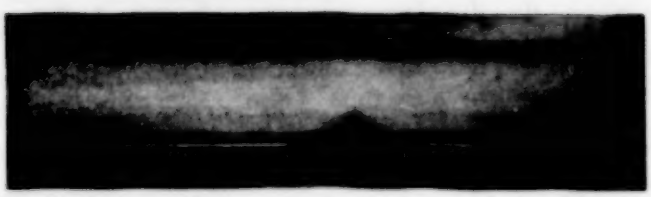


Fig. 5.

Temperatur etwa 655° C, angelegte Spannung 10800 Volt. Die Auswertung der Ablenkung, die in einer demnächst erscheinenden Arbeit von O. Stern mitgeteilt werden soll, ergibt für das elektrische Moment einige 10^{-17} in CGS-Einheiten in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den von M. Born und W. Heisenberg[1] theoretisch gefundenen Werten.

Fig. 5 gibt eine ähnliche Aufnahme von TlJ. Hier sehen wir außerdem einen Strich ohne Feld mit kürzerer Bestrahlungszeit. Bei

[1] ZS. f. Phys. **23**, 407, 1924.

diesem Versuch waren die Spalte 0,04 mm, Abstand zwischen Draht und Platte etwa 0,9 mm, Entfernung des Strahles vom Draht am Anfang 0,05 mm und am Ende des Drahtes 0,4 mm, Temperatur 400° C, angelegte Spannung 16 000 Volt. Das Moment ist also wesentlich kleiner.

In Fig. 6 sehen wir einen Strich mit NaJ. Da die Streustrahlung Draht und Platte besonders deutlich abgebildet hat, geben wir diese Aufnahme als Beispiel. Der zu breite Strich deutet an, daß die Spalte nicht parallel standen, da das nach dem Ausheizen lose sitzende Ofenröhrchen sich durch geringe Erschütterungen gedreht hatte. Es ist nur eine Intensitätsschwächung in der Mitte zu erkennen. Spalte 0,03 mm, Strahlengang hier parallel zum Draht in 0,15 mm Entfernung, Temperatur 640°C, Spannung 16 500 Volt: Ähnliche Bilder unter ähnlichen

Fig. 6.

Bedingungen gaben CsCl und RbBr. Es hat den Anschein, als ob die letzteren drei Stoffe relativ zum KJ ziemlich kleine Momente hätten. Wir möchten aber, da die Intensitäten auf der Auffangeplatte durch Verunreinigungen, durch Zufälle bei der Entwicklung und nicht zuletzt durch Zersetzungsprodukte aus dem Ofen sehr entstellt und somit die Effekte als zu klein vorgetäuscht werden könnten, von einer quantitativen Auswertung dieser Versuche absehen und eine solche einer mit verbesserten Hilfsmitteln ausgeführten Arbeit überlassen.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. O. Stern habe ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und sein förderndes Interesse zu danken. Die Arbeit wurde unterstützt durch Mittel vom Japanausschuß und Elektrophysikausschuß, wofür ich ebenfalls meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die L-Absorptionssprünge des Silbers.

Von **Gunnar Kellström** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1927.)

Aus Schwächungsmessungen an den stärksten L-Emissionslinien des Silbers, Zinns und Antimons beim Durchgang einer Silberfolie passender Dicke sind erforderliche Daten zur Berechnung der L-Absorptionssprünge (δ) des Silbers erhalten. Das Ergebnis ist folgendes: $\delta_{L_1} = 3{,}17$, $\delta_{L_2} = 1{,}47$, $\delta_{L_3} = 1{,}25$.

Einleitung. Eine monochromatische Röntgenstrahlung, die ein homogenes Medium von der Dicke d durchläuft, wird nach folgendem Gesetz absorbiert:

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \tag{1}$$

wo I_0 die beim Auftreffen und I die nach dem Durchlaufen zu beobachtende Intensität bedeutet. Die Schwächung der Strahlung beruht auf zwei verschiedenen Prozessen: der eigentlichen Absorption und der Zerstreuung. Der Schwächungskoeffizient μ setzt sich deshalb aus zwei Teilen, dem Absorptions- und dem Streukoeffizienten nach der Formel $\mu = \tau + \sigma$ zusammen. Für ein und dasselbe Medium ist σ annähernd von der Wellenlänge unabhängig, τ dagegen wächst schnell mit der Wellenlänge nach der Formel

$$\tau = A \cdot \lambda^c, \tag{2}$$

wo der Exponent c Werte zwischen 2,6 und 3 haben kann. Bei größeren Wellenlängen kann σ gegen τ vernachlässigt werden. Der Faktor A ist konstant, solange er demselben Ast der Absorptionskurve gilt, aber er ändert sich sprungweise, wenn eine Absorptionskante überschritten wird. Auch der Exponent c kann nach Allen[1] beim Überschreiten einer Absorptionskante, ja sogar auf demselben Ast der Absorptionskurve seinen Wert etwas ändern. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge wird in Fig. 1 schematisch veranschaulicht.

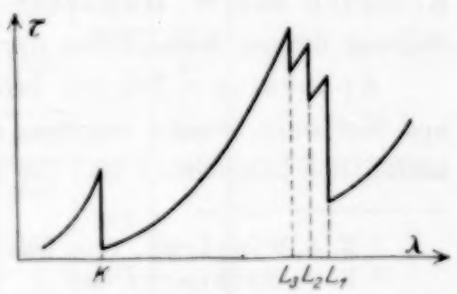


Fig. 1.

Wenn der Zahlenfaktor in Gleichung (2) mit zunehmender Wellenlänge die sukzessiven Werte A_K, A_{L_3}, A_{L_2}, A_{L_1}, A_{M_5} usw. annimmt, so werden die Absorptionssprünge (δ) folgendermaßen definiert:

$$\delta_K = \frac{A_K}{A_{L_3}}, \qquad \delta_{L_3} = \frac{A_{L_3}}{A_{L_2}}, \qquad \delta_{L_2} = \frac{A_{L_2}}{A_{L_1}} \text{ usw.}$$

[1] S. M. J. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926.

Unsere Kenntnis der Absorptionssprünge ist bisher sehr unvollkommen. Was die K-Absorptionssprünge betrifft, so kennen wir zwar dank der Messungen von Wingårdh[1], Richtmyer[2], Warburton[2], Allen[3] u. a. den Wert von δ_K für eine Reihe metallischer Elemente und wissen, daß δ_K mit zunehmender Ordnungsnummer der Elemente abnimmt. So ist z. B. nach Allen δ_K für 26 Fe = 10, für 47 Ag = 7,5 und für 82 Pb = 5,0. Bezüglich der L-Absorptionssprünge ist dagegen das bis jetzt publizierte Material sehr dürftig. L. de Broglie[4] gibt gelegentlich folgende Werte für Pt als experimentell gefunden an: $\delta_{L_1} = 2{,}8$, $\delta_{L_2} = 1{,}8$, $\delta_{L_3} = 1{,}4$, ohne jedoch anzudeuten, wie er sie bekommen hat. Dauvillier[5] findet für Au nach einer photographischen Methode $\delta_{L_1} = 2{,}5$, $\delta_{L_2} = 1{,}4$, $\delta_{L_3} = 1{,}24$. Schließlich berechnet Allen[3] aus seinen Messungen den totalen L-Absorptionssprung ($= \delta_{L_1} \cdot \delta_{L_2} \cdot \delta_{L_3}$) der Metalle Pb, Au, Pt, W, Sn (= 7,0) und Ag (= 7,5). Seine Werte für Ag und Sn sind jedoch etwas unzuverlässig, weil die Messungen nicht mit monochromatischer, sondern mit gefilterter Strahlung ausgeführt sind.

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigt, einen neuen Beitrag zur Kenntnis der L-Absorptionssprünge zu liefern. Zwei Umstände haben vor allem die Durchführung der Arbeit ermöglicht. Erstens ist während der letzten zwei Jahre im hiesigen Laboratorium von K. Molin[6] und A. Jönsson[7] eine bequeme Methode für die Intensitätsmessung langwelliger Röntgenstrahlung ausgearbeitet worden. Zweitens haben kürzlich K. Lauch und W. Ruppert[8] ein neues, einfaches Verfahren zur Herstellung dünner Metallfolien durch Kathodenzerstäubung angegeben.

Apparatur. Bei den Intensitätsmessungen ist dieselbe Apparatur und Methodik benutzt worden, die vorher von Jönsson[7]) und Molin[6]) ausführlich beschrieben ist. Der Spektrograph ist also ein Siegbahnsches

---

[1] K. A. Wingårdh, Diss. Lund 1923.

[2] F. K. Richtmyer und F. W. Warburton, Phys. Rev. **22**, 539, 1923; **23**, 291, 1924. F. K. Richtmyer, ebenda **18**, 13, 1921; **27**, 1, 1926.

[3] S. M. J. Allen, ebenda **24**, 1, 1924; **27**, 266, 1926; **28**, 907, 1926.

[4] L. de Broglie, C. R. **171**, 1137, 1920; Journ. de phys. **3**, 33, 1922.

[5] A. Dauvillier, C. R. **178**, 476, 1924. Er findet die Teilabsorptionen

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{M+N+O+\cdots} = 42, \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{L_1+M+\cdots} = 62,$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{L_2+L_1+\cdots} = 41, \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{L_3+L_2+\cdots} = 35,$$

woraus die obigen δ-Werte berechnet sind. Vgl. Handb. d. Physik, Bd. XXIII, S. 319.

[6] K. Molin, Diss. Upsala 1927.

[7] A. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926; **41**, 221 u. 801, 1927.

[8] K. Lauch und W. Ruppert, Phys. ZS. **27**, 452, 1926.

Tabelle 1[1].

Nr. der Meßreihe	Nr. der Folie	Linie	Röntgenröhren: Strom mA	Röntgenröhren: Spannung kV	Zeit Min.	Spitzenspannung Volt	Elektrometerablesungen: N_0	Elektrometerablesungen: N	Elektrometerablesungen: Verlust	$\frac{I_0}{I}$ korr.
29	4	Sn $L\alpha_1$	10	7	1	1605	323			
								72		
							336			
								69		
							325			
								76		$\frac{295+7}{52} = 5{,}8$
							312			
								75		
							308		21	
								77	22	
							293		20	
								70	20	
					Mittelwerte:		316	73	21	
43	3	Ag $L\alpha_1$	10	6	1	1530	345			
								240		
							351			
								232		
							350			
								238		
							347			
								237		$\frac{324+8}{213+4} = 1{,}53$
							344			
								241		
							342			
								242	25	
							355		24	
								228	23	
					Mittelwerte:		348	237	24	
104	1	Sb $L\beta_2$	10	8	2	1580	249			
								189		
							267			
								207		
							257			
								196		
							270			$\frac{248+5}{177+3} = 1{,}41$
								207		
							265			
								186		
							295			
								190	20	
							264		18	
					Mittelwerte:		267	196	19	

[1] Bei diesen vier Reihen war die Elektrometer-Nullage bzw. 17, 18, 14 und 20.

Nr. der Meßreihe	Nr. der Folie	Linie	Röntgenröhren		Zeit	Spitzenspannung	Elektrometerablesungen			$\frac{I_0}{I}$ korr.
			Strom mA	Spannung kV	Min.	Volt	N_0	N	Verlust	
135	2	Ag $L\gamma_1$	15	7	2	1585	353			
								213		
							359			
								219		$\frac{331+9}{199+3} = 1{,}68$
							351			
								229		
							357		25	
								231	23	
					Mittelwerte:		355	223	24	

Hochvakuumspektrometer, „Modell 26“ [1], in Verbindung mit einer Geigerschen Spitzenkammer. Die Elektrizitätsmengen, die unter der ionisierenden Einwirkung der Röntgenstrahlen von der negativ aufgeladenen Spitze zu den Kammerwänden übergehen, laden einen 0,1-μF-Kondensator auf eine gewisse Spannung, die mit einem Quadrantenelektrometer mit objektiver Spiegelablesung gemessen wird. Wie Molin [2] gezeigt hat, kann die nach einer bestimmten Zeit, z. B. 1 Minute, erreichte Kondensatorspannung als Intensitätsmaß der einfallenden Röntgenstrahlung betrachtet werden. Da die zu messende Kondensatorspannung 1 bis 1,5 Volt betragen konnte und also im Vergleich mit der Hilfsspannung der Elektrometernadel (108 Volt) nicht ganz zu vernachlässigen ist, mußten die Elektrometerausschläge mit Rücksicht hierauf durch Addition eines Gliedes Fa^2 korrigiert werden (a ist der Ausschlag in Millimetern). Der Faktor F wurde zu 0,000 08 bestimmt und die Empfindlichkeit des Quadrantenelektrometers zu 320 mm/Volt bei 2,15 m Skalenabstand. Die übrigen von Molin und Jönsson eingeführten Korrektionen brauchen hier nicht in Betracht gezogen zu werden.

Das Hochspannungsaggregat für die Röntgenröhre war das von Molin und Jönsson benutzte. Es liefert eine sehr konstante Gleichspannung und ermöglicht, die Intensitätsvariationen innerhalb enger Grenzen zu halten.

Das einzig Neue in der Apparatur ist eine Einrichtung, wodurch die absorbierende Silberfolie in das Röntgenstrahlenbündel eingeführt oder aus diesem weggeschafft werden kann, während Hochvakuum im Spektro-

[1] M. Siegbahn und R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926.
[2] K. Molin, l. c.

graphen herrscht. Diese Einrichtung besteht aus einem Messingrohr, das ins Spektrometerrohr eingeschoben werden kann und in seinem inneren Ende mit einer kleinen, leicht beweglichen Messingtür ausgestattet ist, auf welcher ein Eisendraht festgelötet ist, so daß die Tür von außen mit einem Hufeisenmagnet geöffnet oder geschlossen werden kann. Die Rohrlänge ist so abgeglichen, daß sich die Tür ungefähr inmitten des Kristalls und des Kammerspaltes befindet. Die Tür ist in einen Messingdeckel eingesetzt, damit die Strahlung nur durch die Türöffnung, deren Dimensionen 13 × 7,5 mm sind, hindurchgehen kann. Die Tür hat die Form eines rechteckigen Rahmens mit den inneren Dimensionen 12,5 × 5 mm. In diesen passen mit Reibung kleinere Rahmen, an welchen die Silberfolien montiert waren.

Herstellung der Silberfolien. Die Silberfolien wurden durch Kathodenzerstäubung auf glanzpolierte Steinsalzkristalle hergestellt[1]. Nachdem der oben erwähnte Messingrahmen mit Wachs auf dem Silberhäutchen befestigt war, wurden die Steinsalzkristalle in Wasser aufgelöst. Die auf diese Weise hergestellten Häutchen sind sehr gleichmäßig und frei von Löchern. Da die Dicke unter sonst gleichen Verhältnissen der Zerstäubungszeit proportional ist, kann man nach einigen Vorversuchen ohne Schwierigkeit die gewünschte Dicke erhalten. Bei den Schwächungsmessungen sind vier verschiedene Folien zur Verwendung gelangt, in den Tabellen mit Fol. 1, Fol. 2, Fol. 3 und Fol. 4 bezeichnet. Da nur relative Absorptionsbestimmungen ausgeführt sind, ist die Dicke nicht absolut bestimmt. Aus den Meßergebnissen in Tabelle 2 geht hervor, daß sich

Tabelle 2.

Linie	Fol. 1			Fol. 2			Fol. 3			Fol. 4		
	n	$\frac{I_0}{I}$	Δ %	n	$\frac{I_0}{I}$	Δ %	n	$\frac{I_0}{I}$	Δ %	n	$\frac{I_0}{I}$	Δ %
Ag $L\alpha_1$	—	—	—	1	1,28	—	3	1,57	1,5	7	2,18	3,0
Cd $L\alpha_1$	—	—	—	—	—	—	2	1,465	0,4	—	—	—
Ag $L\beta_1$	—	—	—	3	1,26	0,8	2	1,46	1,0	4	2,04	5,1
Cd $L\beta_1$	—	—	—	—	—	—	3	1,41	0,9	—	—	—
Ag $L\beta_2$	—	—	—	3	1,20	0,8	3	1,42	1,6	4	1,90	2,8
Sn $L\alpha_1$	5	1,37	1,8	4	1,67	0,8	3	2,77	0,8	4	5,85	2,2
Ag $L\gamma_1$	3	1,33	0,5	5	1,64	1,5	2	2,70	0,6	1	5,4	—
Sb $L\alpha_1$	7	1,51	1,3	3	1,96	0,4	5	3,62	3,3	—	—	—
Sn $L\beta_1$	5	1,52	0,8	6	1,91	3,0	3	3,46	1,3	—	—	—
Sb $L\beta_1$	4	1,53	1,3	4	2,07	1,0	4	3,86	1,8	—	—	—
Sn $L\beta_2$	5	1,58	4,6	4	2,03	1,2	3	3,67	3,0	—	—	—
Sb $L\beta_2$	3	1,42	2,6	3	1,90	0,5	3	3,01	0,8	—	—	—

[1] K. Lauch und W. Ruppert, l. c.

die Dicken wie 1 : 1,6 : 3,0 : 5,4 verhalten. Wird der Massenabsorptionskoeffizient $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ für $\lambda = 3592$ X-E. (Sn $L\alpha_1$) gleich 2000 angenommen, so findet man die bzw. Dicken 0,16, 0,25, 0,47 und 0,84 μ.

Ausführung der Messungen. Das Intensitätsverhältnis $\frac{I_0}{I}$ [vgl. Gleichung (1)] wurde für die stärksten L-Emissionslinien (α_1, β_1, β_2, bei Ag auch γ_1) bestimmt, weil das kontinuierliche Spektrum zu schwach ist, um benutzt werden zu können. Da das kontinuierliche Spektrum zweiter Ordnung nicht auftreten darf, muß nämlich die Antikathodenspannung niedrig gehalten werden (höchstens 6,5 kV bei den längsten und 8 kV bei den kürzesten Wellenlängen), und auch mit der größten erreichbaren Röhrenstromstärke würde die Intensität des kontinuierlichen Spektrums viel zu schwach sein. Bei Fol. 3 wurden auch die α_1- und β_1-Linien des Cadmiums benutzt. Da es aber schwer ist, mit diesem leichtflüchtigen und leichtflüssigen Metall konstante Intensität zu erhalten, wurde es bei den folgenden Messungen nicht mehr benutzt. Die Lage der Linien im Verhältnis zu den L-Absorptionskanten des Silbers geht aus Tabelle 3 und Fig. 2 hervor. Als Gitter wurde ein Quarzkristall ($2d = 8494$ X-E.) verwendet. Die Weite des Spektrograph- und Kammerspaltes war bzw. 0,09 und 0,17 mm. Bei der Ausführung der Messungen wurde zuerst der Spektrograph — mit der „Absorptionstür“ offen —

Tabelle 3 [1].

Linie	λ X-E.	log. λ	$\log\left[\log\left(\frac{I_0}{I}\right)\right] + 2$			
			Fol. 1	Fol. 2	Fol. 3	Fol. 4
Ag $L\alpha_1$	4146	3,6176	—	1,030	1,292	1,530
Cd $L\alpha_1$	3948	3,5964	—	—	1,220	—
Ag $L\beta_1$	3927	3,5941	—	1,002	1,216	1,491
Cd $L\beta_1$	3730	3,5717	—	—	1,174	—
Ag $L\beta_2$	3694	3,5675	—	0,899	1,183	1,445
L_1	3684	3,5663	—	—	—	—
Sn $L\alpha_1$	3592	3,5553	1,136	1,348	1,646	1,885
Ag $L\gamma_1$	3515	3,5459	1,093	1,332	1,635	1,865
L_η	3505	3,5447	—	—	—	—
Sb $L\alpha_1$	3432	3,5356	1,253	1,466	1,747	—
Sn $L\beta_1$	3378	3,5287	1,260	1,449	1,732	—
L_3	3261	3,5134	—	—	—	—
Sb $L\beta_1$	3218	3,5080	1,266	1,497	1,768	—
Sn $L\beta_2$	3168	3,5008	1,298	1,488	1,752	—
Sb $L\beta_2$	3017	3,4796	1,183	1,445	1,680	—

[1] Die λ-Werte wurden Siegbahns „The Spectroscopy of X-Rays“ entnommen.

auf das Intensitätsmaximum der fraglichen Linie eingestellt und die Empfindlichkeit des Meßsystems durch Änderung der Spitzenspannung geregelt, so daß ein passender Ausschlag, 300 bis 400 mm bei einer Aufladungszeit von 1 Minute, erhalten wurde. Für die schwächsten Linien wurde bisweilen die höchste verfügbare Spitzenspannung, 1640 Volt, verwendet und außerdem die Aufladungszeit auf 2 bis 4 Minuten ausgedehnt. — Nachdem der Spektrograph somit eingestellt und die Empfindlichkeit geregelt war, wurde eine Meßreihe von 10 bis 20 Intensitätsbestimmungen gemacht, jedes zweite Mal mit Einführung der absorbierenden Silberfolie in den Strahlenweg. Nach jeder Meßreihe wurde ohne Röntgenstrahlung eine sogenannte Verlustbestimmung vorgenommen, d. h. eine Ermittlung des von spontanen Entladungen in der Kammer herrührenden Ausschlages[1].

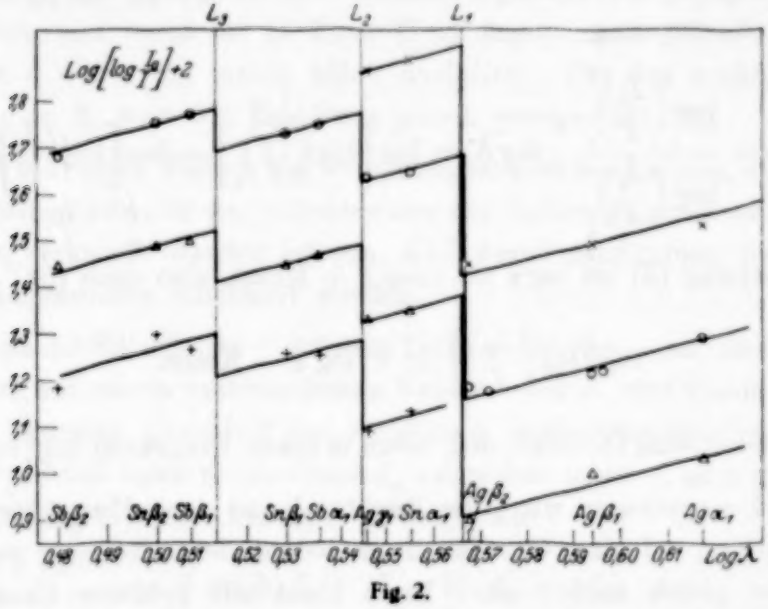


Fig. 2.

Diese Verlustbestimmung wurde immer mit derselben Spitzenspannung und Aufladungszeit wie die vorhergehende Meßreihe ausgeführt. Der Verlust überstieg in der Regel nicht 5 mm in der Minute. Tabelle 1, die ein Auszug der Laboratoriumsprotokolle ist, enthält einige mit verschiedenen Folien und Emissionslinien aufgenommene Meßreihen und gibt eine Vorstellung von der Konstanz der Ausschläge. N_0 und N sind die Elektrometerablesungen, die der ungeschwächten bzw. geschwächten Intensität entsprechen. Die vorletzte Spalte enthält die Ablesungen der Verlustbestimmung und gibt also die Nullage, die von den N_0- und N-Mittelwerten abzuziehen ist, um die wirklichen Ausschläge zu be-

[1] Dieser Verlust beruht also nicht auf mangelhafter Isolierung des Meßsystems.

kommen. Diese sind schließlich in der letzten Spalte durch Addition von Fa^2 (siehe S. 272) korrigiert und ihr Verhältnis ausgerechnet.

Meßergebnisse. In Tabelle 2 ist das Resultat der verschiedenen Meßreihen zusammengefaßt. n bedeutet die Anzahl ausgeführter Meßreihen (in der Regel drei bis vier für jede Folie und Linie) und Δ den Durchschnittsfehler, in Prozent ausgedrückt.

Zur Berechnung der Absorptionssprünge hat man nach Gleichung (1), wenn der Zerstreuungskoeffizient vernachlässigt werden kann,

$$\tau = \mu = \frac{1}{d} \log \text{nat} \frac{I_0}{I} = K . \log \frac{I_0}{I} . \tag{3}$$

Wenn μ an der Absorptionskante vom Werte μ_1 bis μ_2 sinkt, ist der Absorptionssprung

$$\delta = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I}\right)_1}{\log \left(\frac{I_0}{I}\right)_2}, \quad \log \delta = \log \left[\log \left(\frac{I_0}{I}\right)_1\right] - \log \left[\log \left(\frac{I_0}{I}\right)_2\right]. \tag{4}$$

Nach Gleichung (2) ist $\log \tau = c \log \lambda + \text{Konst}$, also nach (3)

$$\log \left[\log \left(\frac{I_0}{I}\right)\right] = c . \log \lambda + \text{Konst.} \tag{5}$$

Aus Gleichung (5) folgt, daß, wenn in einem Diagramm $\log \left[\log \left(\frac{I_0}{I}\right)\right]$ gegen $\log \lambda$ eingetragen wird, die Punkte, die zu demselben Absorptionsgebiet gehören, auf einer Geraden liegen sollen, deren Neigung gegen die $\log \lambda$-Achse gleich $\operatorname{arctg} c$ ist. Da c nicht mit größerer Genauigkeit bekannt ist, wäre es wünschenswert, so viele Punkte innerhalb jeden Absorptionsgebietes bestimmen zu können, daß man den Wert von c ermitteln könnte. Da dies nicht möglich war, und da die vorhandenen Werte von $\frac{I_0}{I}$ mit mehreren Prozent Fehler behaftet sein können (vgl. Tabelle 2), sind die Absorptionssprünge auf folgende Weise durch graphische Ausgleichung bestimmt: Die in Tabelle 3 berechneten Werte von $\log \lambda$ und $\log \left[\log \left(\frac{I_0}{I}\right)\right]$ sind in das Diagramm Fig. 2 eingetragen. Sämtliche Linien, die zwischen den Punkten gezogen sind, haben eine dem Werte $c = 2{,}6$ entsprechende Neigung bekommen, weil dieser c-Wert den besten Anschluß an die Punkte gibt. Aus dem Diagramm

werden nach Gleichung (4) die Werte von $\log \delta$ unmittelbar erhalten. In Tabelle 4 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 4.

Nr. der Folie	L_1		L_2		L_3	
	$\log \delta$	δ	$\log \delta$	δ	$\log \delta$	δ
1	—	—	0,186	1,54	0,094	1,24
2	0,480	3,02	0,166	1,47	0,106	1,28
3	0,526	3,36	0,149	1,41	0,092	1,24
4	0,496	3,13	—	—	—	—
Mittel:	—	3,17	—	1,47	—	1,25

Die Meßgenauigkeit. Der benutzte c-Wert ist ja gewissermaßen willkürlich, und wenn ein größerer Wert angenommen wäre, so würden sämtliche δ-Werte ein wenig höher ausfallen. Für den größtmöglichen c-Wert, $c = 3$, wäre die Erhöhung jedoch weniger als 2%.

Die zufälligen Fehler, die von Intensitätsschwankungen, eventuellen Unregelmäßigkeiten in der Arbeitsweise der Spitzenkammer und anderen Ursachen veranlaßt werden können, sind durch Ausführung vieler Meßreihen einigermaßen eliminiert worden.

Wenn die Silberfolien nicht ganz frei von Löchern sind, sind die Meßergebnisse mit einem systematischen Fehler behaftet, der davon herrührt, daß ein gewisser Bruchteil der Strahlung ungeschwächt hindurchgeht. Dieser Bruchteil kann proportional I_0 angesehen werden, also gleich $b I_0$, und Gleichung (1) wäre hiernach zu schreiben:

$$I = b \cdot I_0 + (1 - b) \cdot I_0 \cdot e^{-\mu d},$$

$$\mu d = \log \text{nat} \cdot \frac{I_0 (1 - b)}{I - b I_0} = \log \text{nat} \left[\frac{I_0}{I} \cdot \frac{1 - b}{1 - b \dfrac{I_0}{I}} \right]. \qquad (6)$$

Die nach Gleichung (1) berechneten Werte von μd wären also etwas zu klein. Dieser Fehler wirkt jedoch in derselben Richtung beiderseits einer Absorptionskante und wird daher bei der Berechnung von δ teilweise eliminiert. So findet man z. B. für Fol. 3, daß die δ-Werte um etwa 3% vergrößert werden, wenn $b = 0{,}1$ angenommen wird. Da die Folien, wie erwähnt, von sehr guter Beschaffenheit sind, ist es kaum denkbar, daß b einen so großen Wert hat. Die in Tabelle 4 enthaltenen Mittelwerte von δ dürften daher innerhalb eines Fehlers von 5% zuverlässig sein.

Vergleichung mit der Theorie. Aus den halbempirischen Absorptionsformeln von Compton[1], de Broglie[2], Jauncey[3] u. a. erhält man für die Absorptionssprünge folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \delta_K &= \frac{n_K E_K^2 + n_{L_3} E_{L_3}^2 + n_{L_2} E_{L_2}^2 + \cdots}{n_{L_3} E_{L_3}^2 + n_{L_2} E_{L_2}^2 + \cdots}, \\ \delta_{L_3} &= \frac{n_{L_3} E_{L_3}^2 + n_{L_2} E_{L_2}^2 + n_{L_1} E_{L_1}^2 + \cdots}{n_{L_2} E_{L_2}^2 + n_{L_1} E_{L_1}^2 + n_{M_5} E_{M_5}^2 + \cdots} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

usw.,

wo n die Elektronenzahl und E die Energie der verschiedenen Niveaus bedeutet. Wenn man die n-Werte in Übereinstimmung mit der Smith-Stonerschen[4] Theorie annimmt und als Energiemaß die bei Siegbahn[5] angegebenen $\frac{\nu}{R}$-Werte benutzt, werden für Silber die folgenden δ-Werte erhalten:

	δ_K	δ_{L_3}	δ_{L_2}	δ_{L_1}
Theoretische Werte	13,6	1,39	1,50	11,1
Experimentell gefundene Werte	7,5[6]	1,25	1,47	3,17

Richtmyer[7] hat schon darauf hingewiesen, daß Gleichung (7), was den K-Sprung betrifft, eine sehr schlechte quantitative Übereinstimmung mit den empirischen Werten gibt. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß sich die L-Sprünge, mit Ausnahme des L_2-Sprunges, ebensowenig durch Gleichung (7) berechnen lassen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir diese Arbeit vorgeschlagen hat, möchte ich für seine große Gefälligkeit und das hilfreiche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1927.

---

[1] A. H. Compton, Phys. Rev. **14**, 247, 1919.
[2] L. de Broglie, Journ. de phys. **3**, 33, 1922.
[3] G. E. M. Jauncey, Phil. Mag. **48**, 81, 1924.
[4] E. C. Stoner, ebenda **48**, 719, 1924; J. D. Main Smith, Chemistry and Atomic Structure, London 1924.
[5] M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, Oxford 1925.
[6] S. M. J. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926.
[7] F. K. Richtmyer, ebenda **27**, 1, 1926.

Eiseneinkristalle.

III. Mitteilung:
Die Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen.

Von **E. Dussler** und **W. Gerlach** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1927.)

Neue Messungen über das magnetische Verhalten von Eisenkristallen bestätigen frühere Angaben. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden mit den Resultaten der Untersuchung von Honda und Kaya verglichen. Es werden die qualitativen und quantitativen magnetischen Charakteristiken der Eisenkristalle gegeben.

1. Die folgende Veröffentlichung schließt sich unmittelbar an unsere erste Mitteilung[1] über das magnetische Verhalten von Eiseneinkristallen an. Wir hatten damals schon Magnetisierungskurven von verschiedenen Kristallkörnern eines langen grob kristallisierten Polykristalls gemessen, doch war uns nicht möglich zu unterscheiden, ob Unterschiede im magnetischen Verhalten durch die verschiedene Kristallisationsrichtung oder durch die verschiedene Güte der Ausbildung der einzelnen Körner verursacht waren. Auch hatten wir Bedenken wegen der Berechnung des richtigen Entmagnetisierungskoeffizienten. Letztere Unsicherheit ist durch eine neue Methode zur direkten Bestimmung desselben eliminiert[2].

Wir konnten daher jetzt die Magnetisierung von vielen Kristallkörnern, deren kristallographische Achsen in verschiedener Richtung zu der Längsachse eines langen Stabes lagen, messen, wenn dieser Stab in der Richtung seiner Längsachse magnetisiert wurde. Es sei hier kurz erwähnt, daß er sich dabei absolut nicht gleichmäßig magnetisiert, sondern daß an den Korngrenzen je nach ihrer kristallographischen Orientierung Pole auftreten, doch wird hierüber in einer späteren Mitteilung erst gesprochen werden.

2. Die mechanische Verletzung der Kristalle. Wir haben früher gezeigt, daß schon bei schwacher mechanischer Beanspruchung eine starke Änderung des magnetischen Verhaltens des Kristalls eintritt. Besonders wurde der charakteristische Knick in der Magnetisierungskurve, auf dessen Auffindung und Realität wir nach wie vor besonderen Wert legen, stark abgerundet. Daher haben wir darauf verzichtet, die einzelnen

[1] W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926. Bezeichnet als l. c., daselbst weitere Literatur.

[2] E. Dussler, folgende Mitteilung.

Kristalle herauszupräparieren und einzeln zu messen oder gar ihnen Ellipsoidform zu geben. Seit der letzten Veröffentlichung sind von Honda und Kaya[1] umfangreiche Messungen an solchen Ellipsoiden mitgeteilt worden, welche aus Kristallen in verschiedener Orientierung herausgeschnitten waren. Diese Messungen bestätigen nach Ansicht der Verfasser unsere Ergebnisse in folgenden zwei wesentlichen Punkten: dem Auftreten von scharfen Knicken in der Magnetisierungskurve und der außerordentlich kleinen Remanenz und Hysterese. Doch sind wir der Ansicht, daß das erstgenannte Ergebnis — der scharfe Knick — aus den Hondaschen Messungen nicht folgt. Wir werden das weiter unten an Hand von Kurven zeigen. Wir sind aber sicher, daß die abweichende Form der Hondaschen Kurven von unseren Kurven durch die mechanische Beanspruchung beim Schneiden der Kristalle zu erklären ist, eine Behandlung, die ohne Zerstörung von Kristallpartien gar nicht möglich erscheint. Wir haben festgestellt, daß allein schon vorsichtiges Schmirgeln oder Polieren der Kristalloberfläche genügt, um nachweisbare Veränderungen, vor allem in der Schärfe des Knickes, hervorzubringen. Wir befinden uns bei dieser Sorge um die Verletzung von Kristallen durch mechanische Bearbeitung in Übereinstimmung mit der Ansicht von Webster, dem ebenfalls umfangreiche Kristalluntersuchungen — allerdings mit anderen Gesichtspunkten — zu verdanken sind.

3. Versuchsmaterial und Methode. Das von uns untersuchte Material[2] sind kreisrunde Stäbe von 15 bis 20 cm Länge, in welchen sich eine größere Zahl von gut ausgebildeten Kristallen von durchschnittlich $^1/_2$ bis zu 3 cm Länge befinden[3]. Die Orientierung der einzelnen Kristalle, bestimmt nach der einfachen optischen Reflexionsmethode von Czochralski mit einer Genauigkeit von etwa 2°, ist bei fast allen Kristallen so, daß die digonale Achse parallel zur Stabachse liegt. Nur ganz wenige genügend große und gut ausgebildete Körner haben ihre tetragonale Achse nahezu parallel der Stabachse. Die trigonale Achse fanden wir niemals in der Stabrichtung. — Eine lange Spule liefert das homogene magnetisierende Feld, die Stäbe werden parallel ihrer Längsrichtung magnetisiert. Es wurde ballistisch gemessen. Der Entmagnetisierungsfaktor wurde für jede Magnetisierung gesondert bestimmt.

[1] K. Honda und S. Kaya, Scienc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I, **15**, Nr. 6, S. 721, November 1926.

[2] Die meisten dieser Stäbe sind im Laboratorium des Herrn Oberingenieur Czochralski in der Metallbank in Frankfurt a. M. kristallisiert worden, wofür wir ihm und Frl. Rassow wiederholt herzlichsten Dank sagen.

[3] Vgl. l. c. Fig.

4. Magnetisierungskurven. a) digonale Richtung. Fig. 1 zeigt die Magnetisierung parallel der digonalen Achse von drei verschiedenen Kristallkörnern. Der Knick in der Magnetisierungskurve ist nicht so scharf ausgebildet wie in unseren früheren Versuchen mit langen Einkristallen (z. B. Fig. 2 und 3 in l. c.). Hierin zeigt sich eine bereits eingetretene kleine Veränderung der Kristalle bei den vielfachen Versuchen, welche (vgl. l. c. S. 831) ja auch bei den großen Kristallen im

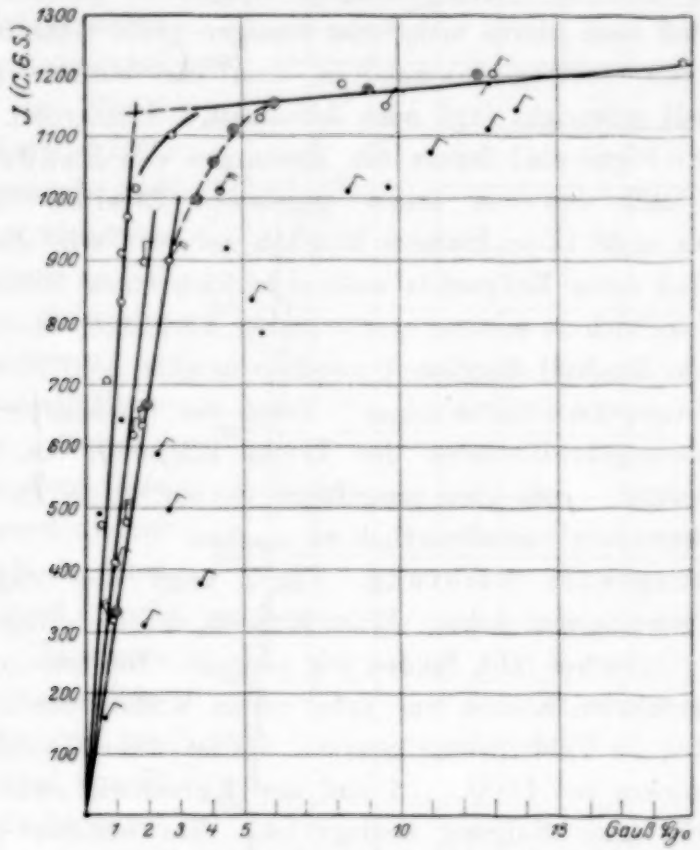


Fig. 1. Magnetisierung parallel der digonalen Achse.
○ Kristall I; Kristall II; Kristall III; ◎ Polykristall; ● Zwei Messungen von Honda und Kaya.

Laufe der Zeit beobachtet wurde. Fernerhin war es zur Anwendung der Methode der direkten Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors erforderlich, die Staboberfläche durch Schmirgeln und Polieren völlig glatt zu machen. Trotz sorgfältig schonender Behandlung macht sich aber selbst diese mechanische Bearbeitung schon geltend. Weiter enthält die Figur die mittlere Magnetisierung eines langen Polykristallstabes, dessen sämtliche Körner digonal orientiert waren. Woher die verschieden große Anfangspermeabilität bei den verschiedenen Kristallen kommt, wissen wir

nicht ganz sicher. Es ist ganz unwahrscheinlich, daß etwa durch die Unsicherheit bei der Bestimmung des Entmagnetisierungskoeffizienten N solche Abweichungen vorgetäuscht werden können. Dieser ist selbst auf etwa 4 % sicher. Allerdings ist das wahre Feld $\mathfrak{H}_0$ als Differenz von $\mathfrak{H}$ und NJ unsicher, jedoch kaum mehr als einige Zehntel Gauß im ersten Teil der Kurve. Für diesen Betrag der Sicher heit spricht ja auch die recht befriedigende Darstellung der gemessenen Punkte durch geradlinige J, H-Kurven. Aus vielfachen Versuchen glauben wir sagen zu können, daß auch hierin mehr oder weniger große Güte der Kristallausbildung zur Geltung kommt, in dem die steilste Kurve dem besten Kristall entspricht (vgl. auch Abschnitt 8, Hysterese).

In dieser Figur sind ferner die Messungen von Honda und Kaya eingetragen, nach den von ihnen gegebenen Tabellen. Sobald man deren Kurven nicht in so kleinem Maßstab zeichnet wie die Verfasser, sieht man, daß diese Meßpunkte außerordentlich stark streuen, daß die Kurven im Vergleich zu unseren eine so starke Abrundung des Knickes, daß man an seiner Realität überhaupt zweifeln möchte, und eine bedeutend kleinere Anfangspermeabilität zeigen. Neben der Unsicherheit über den Entmagnetisierungskoeffizienten der kurzen Ellipsoide von Honda und Kaya ist hierfür — wie oben ausgeführt — vor allem die Zerstörung von Kristallbereichen verantwortlich zu machen.

b) Tetragonale Richtung. Fig. 2 zeigt die Magnetisierung parallel der tetragonalen Achse. Einen Kristall, dessen tetragonale Achse genau in die Stabachse fällt, fanden wir niemals. Die tetragonale Achse des hier ausgeführten Kornes war unter einem Winkel von 3° gegen die Stabachse, also die Feldrichtung geneigt. Es ist wahrscheinlich, daß die Lage des Knickes bei 1100 CGS und der Kurventeil zwischen 1 und 4 Gauß durch diese Neigung bedingt ist. Ein anderer tetragonaler Kristall mit einem Winkel von 10° gegen die Feldrichtung zeigte nämlich qualitativ die gleiche Magnetisierungskurve, jedoch war das genannte Stück der Kurve noch stärker nach der Feldrichtung zu umgebogen. Zum Vergleich ist auch hier wieder die Messung von Honda und Kaya in der — exakt — tetragonalen Richtung eingetragen, welche eine viel kleinere Anfangspermeabilität zeigt und einen geradlinigen ersten Anstieg höchstens vermuten läßt.

5. Sättigung. Die Sättigung ist in der digonalen Richtung 1710 ± 8 CGS-Einheiten und wird zwischen 600 und 800 Gauß erreicht (Honda gibt etwa 700 Gauß an). In der tetragonalen Richtung bei einer Neigung von 3° zwischen Achse und Magnetisierungsrichtung be-

trägt die Sättigung gleichfalls 1710 ± 8 Einheiten und ist bei etwa 150 Gauß (bei Honda genau in der tetragonalen Richtung bei etwa 80 Gauß) erreicht.

6. Lage des ersten Knicks. Der erste Knick in der Magnetisierungskurve liegt bei der digonalen Magnetisierung bei etwa 1100 CGS (bei Honda ist seine Lage wegen der zu großen Streuung nicht festzustellen). Der Knick bei der tetragonalen Magnetisierung liegt bei der Kurve in Fig. 2 ebenfalls bei etwa 1100, doch vermuten wir, daß er wegen der mangelnden Orientierung zu tief liegt, indem nicht die volle Magnetisierung in der tetragonalen Richtung zur Geltung kommt, sondern die Resultante aus der tetragonalen und der bei 1 bis 2 Gauß noch wesentlich kleineren digonalen Magnetisierung, welche dem genannten Winkel von 3° zukommt. Es ist anzunehmen, daß er bei etwa 1400 CGS zu suchen ist, etwa da liegt er auch bei den Hondaschen Messungen.

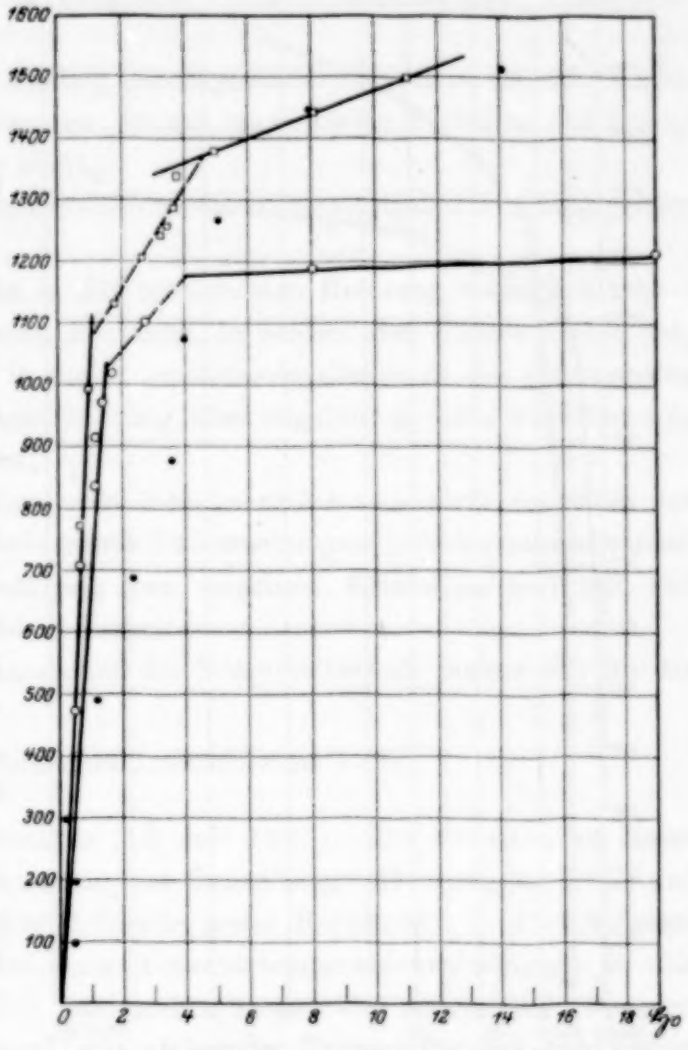


Fig. 2. Magnetisierung parallel der tetragonalen Achse.
□ Kristallachse um 3° gegen die *H*-Richtung geneigt;
● Messung von Honda und Kaya;
○ Zum Vergleich Kristall I der Fig. 1.

7. Magnetische Charakteristika des Kristalls. Charakteristisch ist für die Magnetisierungskurve des Kristalls sowohl in der tetragonalen wie in der digonalen Richtung der lineare Anstieg im Bereich kleiner Feldstärken und der plötzliche Übergang in den weniger geneigten Ast. Charakteristisch für die Güte des Kristalls ist die Größe der Anfangspermeabilität und die Schärfe des Knickes.

8. Hysterese. Wir haben weiterhin erneut Untersuchungen über die Größe der Remanenz und der Koerzitivkraft gemacht. In Fig. 3[1] sind zwei Hystereseschleifen für die digonale und die tetragonale Kristallrichtung eingetragen, und zwar die Messungen an den Kristallkörnern, welche die größte Remanenz zeigten, die wir bisher überhaupt gemessen haben, nämlich 800 B-Einheiten für einen tetragonalen und 1400 B-Einheiten für einen digonalen Kristall (Kristall III der Fig. 1). Dieser Kristall erwies sich schon dadurch als am wenigsten gut ausgebildet, daß seine Anfangspermeabilität am kleinsten und die Abrundung des Knickes am größten war (vgl. Abschnitt 4 und Fig. 1). Andere Kristallkörner hatten eine gerade noch oder überhaupt nicht mehr nachweisbare Remanenz, z. B. ein digonaler Kristall eine wahre Remanenz von weniger als 50 B-Einheiten. In Fig. 3 sind nur die Anfangsteile der Hystereseschleifen aufgetragen, die Magnetisierung war aber in beiden Fällen bis zur Sättigung durchgeführt. Die einzelnen Meßpunkte wurden geradlinig verbunden. Da eine direkte Beziehung zwischen der Größe der Remanenz und der Schärfe des Knickpunktes besteht, schließen wir,

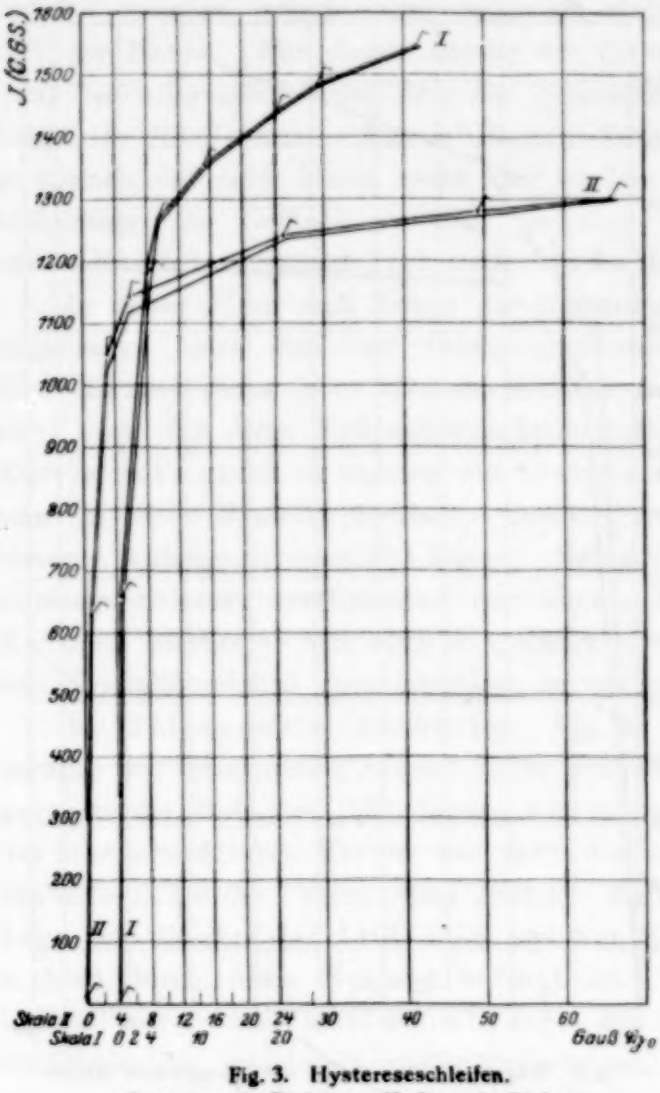


Fig. 3. Hystereseschleifen.
I tetragonale Richtung; II digonale Richtung.

[1] Kurve I ist versehentlich nicht richtig geschert. Die wahren J-Werte oberhalb 2 Gauß liegen etwas höher (vgl. Fig. 2). Auf die Hysterese hat die geänderte Berechnung nur ganz geringen Einfluß.

daß der ideal ausgebildete Kristall überhaupt keine Remanenz hat. Auf die theoretische Bedeutung dieser Frage und seine Verbindung mit neueren Theorien der Kristallmagnetisierung (z. B. nach de Waard oder Forrer), werden wir später zurückkommen.

9. Zweck dieser Mitteilung ist festzustellen, bzw. erneut experimentell zu belegen,

1. daß geradliniger Anstieg der Magnetisierungskurve, scharfer Knick und verschwindende Remanenz für das magnetische Verhalten des Eisenkristalls charakteristisch sind;

2. daß die Anfangspermeabilität in der tetragonalen Richtung größer ist als in der digonalen;

3. daß die Sättigung in der tetragonalen Richtung wesentlich früher erfolgt als in der digonalen Richtung, in beiden aber gleiche Größe hat;

4. daß der Knick in der Magnetisierungskurve in der tetragonalen Richtung bei höherer Magnetisierung, aber ungefähr gleicher Feldstärke $\mathfrak{H}_0$ liegt als in der digonalen;

5. daß die Messungen von Honda und Kaya zwar ungefähr das gleiche Ergebnis zeigen wie unsere Untersuchungen, jedoch (wahrscheinlich durch mechanische Zerstörung von einzelnen Kristallpartien) mit viel weniger Deutlichkeit und Sicherheit.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir für die stete Unterstützung.

Tübingen, Physikalisches Institut, Juni 1927.

Zusatz bei der Korrektur (18. Juli 1927). Die Erweiterung dieser Messungen auf die Untersuchung der Kristallmagnetisierung bei tiefen und hohen Temperaturen ergibt folgende neuen Resultate: 1. Die Anfangsmagnetisierung ist bis auf einige Prozent temperaturunabhängig. 2. Die Knickstellen werden mit steigender Temperatur wesentlich schärfer. 3. Die Knickstellen liegen mit steigender Temperatur bei niedrigeren J-Werten. 4. Die Sättigung nimmt mit steigender Temperatur ab und wird bei wesentlich tieferen Feldern erreicht, z. B. für die tetragonale Richtung

Temp.	20	629	680	739° C
$H \backsim$	150	4,5	3,5	2,5 Gauß

5. Der Teil zwischen linearem Anstieg und horizontaler Sättigung wird kürzer und völlig geradlinig. 6. Es läßt sich eine einfache Gesetzmäßigkeit finden, nach welcher sowohl die Abnahme der J-Werte an der Knickstelle, als auch die Sättigung von der Temperatur abhängt. Eine nähere Mitteilung über die abgeschlossenen Versuche ist in Vorbereitung.

Experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors.

Von **Ernst Dussler** in Tübingen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1927.)

Im Laufe unserer magnetischen Messungen zeigte sich immer deutlicher die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis des Entmagnetisierungsfaktors. Sämtliche bisherigen Methoden[1] zu seiner Bestimmung sind nur für homogene, isotrope Stäbe anwendbar, und gestatten nicht, festzustellen, ob etwa mit einer Strukturänderung (z. B. Kristallisation) eine Änderung desselben verbunden ist. Im Gegensatz dazu wird eine Methode beschrieben, die diese Forderung erfüllt. Sie wurde bereits auf Messunngen an Eisenkristallen[2] angewendet und hat sich sehr gut bewährt.

I. Beschreibung und Begründung der Methode.

Unter „Entmagnetisierung" versteht man die Wirkung des von einem magnetisierten Stab in jedem Punkt in ihm und außerhalb von ihm erzeugten Feldes, das dem primären Spulenfeld mit einer Komponente entgegengerichtet ist. Eine leichte Überlegung zeigt, daß dieses Gegenfeld in der Äquatorebene des Stabes dem magnetisierenden Spulenfeld entgegengesetzt parallel ist.

Nun gilt der Satz, daß die Tangentialkomponente der Feldstärke stetig von einem Medium zum anderen übergeht. Es muß also möglich sein, die Feldstärke im Stabe dadurch zu messen, daß man ihren Wert an der Staboberfläche bestimmt. Das ist der Grundgedanke unserer Methode, dessen Richtigkeit durch folgenden Versuch bestätigt wurde, in welchem der Entmagnetisierungsfaktor eines Ellipsoids, der theoretisch sicher bekannt ist, mit dieser Methode experimentell bestimmt wurde.

Eine größere Anzahl 18 mm langer und 1,18 mm dicker auf Glasstäbchen gewickelte Spulen[3] wurden hintereinandergeschaltet und nebeneinander parallel zur Rotationsachse eines Ellipsoids aus geglühtem Remystahl am Äquator mit Paraffin aufgekittet, jedoch so, daß zwischen

---

[1] H. Du Bois, Magnetische Kreise, S. 45, 1894. Ribory Mann, Diss. Berlin, 1895. C. Benedicks, Ann. d. Phys. **6**, 726, 1901. C. L. B. Shuddemagen, Proc. Amer. Acad. **43**, 185, 1907; Phys. Rev. **31**, 165, 1910. E. Gumlich und R. Steinhaus, Verh. d. D. Phys. Gesellschaft 1915, S. 369.

[2] E. Dussler und W. Gerlach, vorstehende Abhandlung.

[3] Hier wird nur ein Beispiel gegeben. Die Dimensionen und die Form der Spulen wurden mannigfach variiert. Näheres in einer späteren ausführlichen Mitteilung.

Ellipsoid und Spulen kein Paraffin gelangte, das die Entfernung der Spulen von der Ellipsoidoberfläche vergrößert hätte. Die Spulen, deren Windungsfläche experimentell bestimmt wurde, sind mit einem empfindlichen ballistischen Galvanometer verbunden.

Befindet sich das Ellipsoid mit den Spulen im berechneten Felde $\mathfrak{H}$ Gauß, so erhält man beim Kommutieren des Feldes einen Ausschlag des ballistischen Galvanometers

$$\alpha \equiv \text{prop. } \mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H} - NJ,$$

wenn $\mathfrak{H}_0$ das wahre Feld, N der Entmagnetisierungsfaktor, und J die Magnetisierung ist. Letztere wurde magnetometrisch bestimmt. Es ist also

$$N = \frac{\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0}{J}.$$

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse für ein sehr exakt gearbeitetes Ellipsoid[1] vom Dimensionsverhältnis $\left(= \frac{\text{Länge}}{\text{Durchmesser}}\right) \frac{l}{d} = 24{,}95$ aufgeschrieben. Der Vergleich mit dem theoretischen Wert zeigt gute Übereinstimmung. Die dritte Spalte „Genauigkeit" gibt den Unsicherheitsbereich der Messungen bei den verschiedenen Magnetisierungen an, die letzte Spalte die Abweichung des experimentell ermittelten Wertes von dem theoretischen.

Tabelle 1.

J	NJ	Genauigkeit %	N	beob. – theoret. %
91,2	5,75	4	0,063	+ 7
248	15,3	2	0,062	+ 5.5
445	25,8	1	0,058	− 1.2
625	36,0	0,7	0,058	− 1.2
790	45,5	0,5	$0{,}057_5$	− 2

Mittel: . . . . . $N = 0{,}0586$
Theoretischer Wert: $N = 0{,}0587$

Entmagnetisierungsfaktor eines Eisenellipsoids $\frac{l}{d} = 24{,}95$.

II. Entmagnetisierungsfaktor kreiszylindrischer Stäbe in Abhängigkeit von der Magnetisierung und dem Dimensionsverhältnis.

Mit denselben Spulen, nach derselben Methode, wurde nun der Entmagnetisierungsfaktor für einen kreiszylindrischen, homogenen Elektrolyteisenstab vom Dimensionsverhältnis $\frac{l}{d} = 50$ ($d = 3{,}85$ mm) gemessen.

[1] Dieses Ellipsoid ist von R. Gans hergestellt worden; vgl. R. Gans, Ann. d. Phys. **27**, 11, 1908.

Tabelle 2.

	$\varkappa$	J	N
Theoretisch für $\varkappa = \infty$			0,01485
Gemessene Werte	201	520,6	0,0146
	159	998,1	0,0144
	93,8	1303	0,0131
	50,8	1411	0,0095
	34,8	1441	0,0069
	27,6	1471	0,0057
	20,1	1501	0,0050
	15,9	1525	0,0046
	10,6	1568	0,0039
	8,0	1597	0,0037
	4,1	1670	0,0032
	2,8	1690	0,0028

Theoretisch für $\varkappa \to 0$: $2\pi \left(\frac{d}{l}\right)^2 = 0{,}0025$

Elektrolyteisenstab $\frac{l}{d} = 50.$

Tabelle 3.

J	N	J	N
391	0,0200	1494	0,0078
789	0,0204	1520	0,0075
1112	0,0210	1566	0,0058
1330	0,0190	1598	0,0051
1421	0,0140	1669	0,0045
1456	0,0110	1701	0,0041

Theoretisch für $K \to 0$: $2\pi \left(\frac{d}{l}\right)^2 = 0{,}0039$

Elektrolyteisenstab $\frac{l}{d} = 40$

Gemessene Entmagnetisierungsfaktoren als Funktion der Magnetisierung für kreiszylindrische Stäbe.

Tabelle 4.

J	N	J	N
317,8	0,0270	1498	0,0120
654	0,0250	1528	0,0092
965	0,0250	1580	0,0072
1225	0,0240	1609	0,0060
1374	0,0210	1688	0,0056
1446	0,0170	1723	0,0053

$2\pi \cdot \left(\frac{d}{l}\right)^2 = 0{,}0051$

Elektrolyteisenstab $\frac{l}{d} = 35$

Gemessene Entmagnetisierungsfaktoren als Funktion der Magnetisierung für kreiszylindrische Stäbe.

Die Magnetisierung wurde hier und bei den folgenden Messungen ballistisch bestimmt. Die Sekundärspule war 6 mm lang.

Für dieses Dimensionsverhältnis hat Würschmidt[1] in einer überaus langwierigen Rechnung den Entmagnetisierungsfaktor für die Suszeptibilität für $\varkappa = \infty$ berechnet. Er erhielt $N = 0{,}01485$, während unsere Messung die in Tabelle 2 aufgeschriebenen Werte ergab. Man erkennt, daß die N-Werte für hohe Werte der Suszeptibilität sich diesem theoretischen Werte auf 1 bis 2 % nähern, daß aber eine erhebliche Abnahme des Ent-

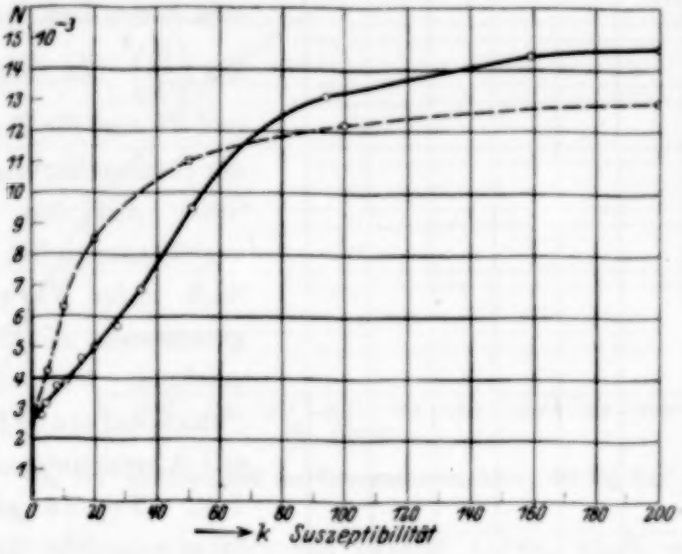


Fig. 1.

Elektrolyteisenstab $\frac{l}{d} = 50$. N als Funktion von $\varkappa$.

o gemessene Werte, □ Würschmidts Näherungswerte.

magnetisierungsfaktors mit zunehmender Magnetisierung eintritt. Dies wurde bereits von Benedicks, Shuddemagen u. a.[2] gefunden, wenn diese den Gang auch nicht bis zur Sättigung verfolgten. Auch Würschmidt[3] hat N als Funktion der Suszeptibilität wenigstens näherungsweise berechnet. Fig. 1 zeigt graphisch in der ausgezogenen Kurve unsere gemessenen Werte, in der gestrichelten Würschmidts Näherungswerte. Der Gang beider Kurven ist annähernd derselbe[4]. Charakteristisch ist der Grenzwert für $\varkappa \to 0$. Dann nimmt N den Wert $2\pi \left(\frac{d}{l}\right)^2$ an

[1] J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungssfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven, S. 50—118.

[2] l. c. am Anfang dieser Abhandlung.

[3] l. c.

[4] Auf die Abweichungen wird in der ausführlichen Arbeit eingegangen werden.

(d = Durchmesser, l = Länge des Stabes), den man unter der Voraussetzung homogener Magnetisierung des Stabes leicht berechnen kann. Das Erreichen dieses Grenzwertes beweist also umgekehrt, daß bei Sättigung der Stab homogen magnetisiert ist.

Der Stab wurde jetzt nacheinander durch Verkürzen an beiden Enden auf die Dimensionsverhältnisse 40, 35 und 24,6 gebracht. In den Tabellen 3 und 4 ist N als Funktion von J aufgeschrieben. Auch hier nähert sich N deutlich dem Grenzwert $2\pi\left(\frac{d}{l}\right)^2$. In den Figuren 2a und 2b sind die Punkte $(\mathfrak{H}_0, J)$ der Kommutierungskurven der Stäbe mit den Dimensionsverhältnissen 50, 40, 35 und 24,6 unter Verwendung der gemessenen N-Werte aufgezeichnet. Man sieht, daß alle Punkte auf einer Kurve liegen, mit Abweichungen von $^1/_2$ bis 1 %. Fig. 2a gibt den Anfangsteil, Fig. 2b den Sättigungsteil der Magnetisierungskurve.

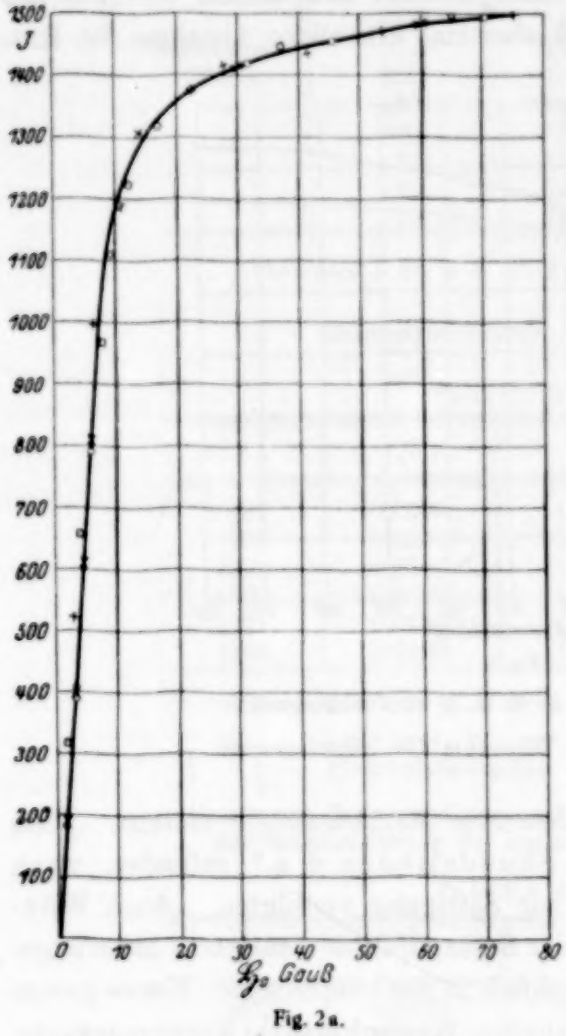


Fig. 2a.
Kommutierungskurven der Elektrolyteisenstäbe
$\frac{l}{d}$ = 50 (+) 40 (○) 35 (□) 24,6 (×)

Weitere Messungen haben gezeigt, daß bei demselben Dimensionsverhältnis der Entmagnetisierungsfaktor etwas vom Stabdurchmesser und vom Material abhängt, wenigstens bei mittlerer Magnetisierung. Die Messungen hierüber sind noch nicht ganz abgeschlossen.

III. Anwendung der Methode bei Kristalluntersuchungen.

Mit Hilfe der kleinen Spulen ist es möglich, das wahre Feld in jedem Teilstück eines Stabes zu messen. Hat man also einen Polykristallstab, so kann man das wahre Feld in jedem einzelnen Kristallkorn messen, wenn

das Korn länger als etwa 1 cm ist. Die Messung der Magnetisierung mit einer kleinen Sekundärspule stößt auf keine Schwierigkeiten, so daß man also in der Lage ist, die Magnetisierungskurve eines einzelnen Kristallkorns zu messen, ohne genötigt zu sein, das Korn in Ellipsoidform zu

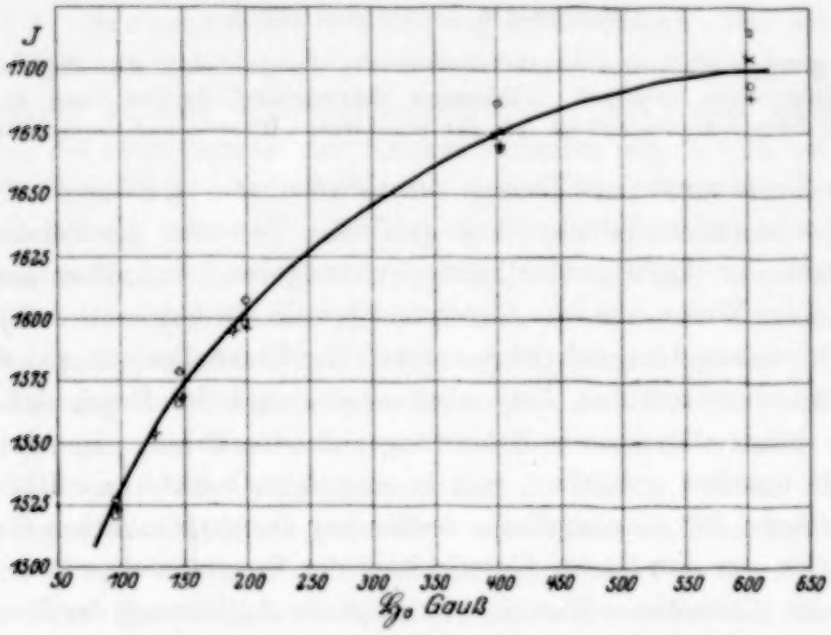


Fig. 2b. Sättigungsteil der Kommutierungskurve der Fig. 2a.

bringen, wodurch es, wie Versuche gezeigt haben, stark verletzt wird. Zudem gilt der theoretische Wert für den Entmagnetisierungsfaktor eines Ellipsoids nur unter der Voraussetzung homogenen, isotropen Materials.

Ein Teil der erforderlichen Mittel stellte der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft Herrn Prof. Gerlach zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Tübingen, Physikalisches Institut, Juni 1927.

Über die Polarisation der Lichtquanten.

Von **P. Jordan**, zurzeit in Kopenhagen.

(Eingegangen am 16. Juni 1927.)

Es wird gezeigt, daß eine quantenmechanische Beschreibung der Polarisationseigenschaften eines einzelnen Lichtquants durchgeführt werden kann in einer Weise, die formal äquivalent ist mit der Paulischen Theorie des Magnetelektrons.

Für die korpuskulare Theorie des Lichtes hat von jeher die Polarisation eine besondere Schwierigkeit gebildet. Versuche, die Polarisation im Rahmen der Lichtquantentheorie zu verstehen, sind öfter gemacht worden in der Weise, daß dem Lichtquant jeweils ein bestimmt definierter Polarisationszustand zugeschrieben wurde. Die Unmöglichkeit, eine solche Vorstellung durchzuführen, liegt aber so sehr auf der Hand, daß diese Versuche keine allgemeinere Erörterung gefunden haben. Das Problem ist jedoch bestehen geblieben; und es mag deshalb nicht unwillkommen sein, zu zeigen, daß die statistische Auffassung der physikalischen Größen, wie sie sich aus der letzten Entwicklung der Quantenmechanik ergeben hat, eine im Sinne dieser Theorie befriedigende Aufklärung der Frage zu liefern vermag.

Der Gegenstand ist aber noch in anderer Beziehung von Bedeutung. Der Umstand, daß in der Statistik bei den Lichtquanten die Polarisation, bei den Elektronen aber das magnetische Eigenmoment jeweils eine Multiplikation der Anzahlen der Phasenzellen mit dem Faktor 2 veranlaßt, legt den Gedanken einer inneren Ähnlichkeit zwischen diesen zwei Erscheinungen nahe. C. G. Darwin[1] ist es gelungen, auf Grund der Vorstellung, daß das Magnetelektron durch polarisierte de Broglie sche Wellen darzustellen sei, eine für das Magnetelektron passende Verallgemeinerung der Schrödingergleichung durchzuführen. Pauli[2] hat hernach einen wesentlichen Fortschritt erreicht durch Betrachtungen, die auf der allgemeinen statistischen Deutung der Quantenmechanik fußen. Dabei hat Pauli von der Vorstellung polarisierter Schrödingerwellen keinen Gebrauch gemacht, und seine Ergebnisse als gegen diese Vorstellung sprechend betrachtet. Im folgenden werden wir sehen, daß man die Polarisationseigenschaften der Lichtquanten gerade durch eine Übertragung der Paulischen Begriffsbildungen beschreiben kann — womit in

[1] C. G. Darwin, Nature März 1927.

[2] W. Pauli jr., ZS. f. Phys. (Im Erscheinen.)

sehr überraschender Weise wiederum eine Verwandschaft zwischen den beiden Erscheinungen zutage tritt.

Wir setzen die Hauptpunkte der Paulischen Theorie und einige vom Verfasser gemachte ergänzende Bemerkungen[1] hier als bekannt voraus.

§ 1. Beobachtbare Größen am Lichtquant. Wir beschäftigen uns lediglich mit Lichtquanten, deren Frequenz und Bewegungsrichtung vorgegeben ist, also — anders ausgedrückt — mit ebenen harmonischen Wellen, die etwa parallel der z-Achse verlaufen mögen. Es ist zunächst zu überlegen, wie man Polarisationseigenschaften eines einzelnen Lichtquants messen, und wie man sie durch quantenmechanische „Größen" beschreiben kann. Es zeigt sich sogleich, daß man hierbei natürlich nicht den klassischen Begriff einer physikalischen Größe verwerten kann, sondern nur den quantenmechanischen Größenbegriff, der sich aus der statistischen Formulierung der Quantenmechanik ergeben hat und der durch Paulis Überlegungen zum Magnetelektron besonders deutlich erläutert wird.

Wenn wir einer rein harmonischen Lichtwelle, die im allgemeinen Falle irgendwie elliptisch polarisiert sein kann, ein Nicolsches Prisma in den Weg stellen, so wird sie zerlegt in eine durchgehende linear polarisierte Komponente und eine reflektierte, senkrecht dazu linear polarisierte Komponente. Experimentieren wir mit nur einem einzigen Lichtquant, so wird dieses Lichtquant entweder durch den Nicol hindurchgehen oder aber reflektiert werden; und es muß angenommen werden, daß im ersten Falle das Lichtquant bei einem zweiten solchen Versuch mit gleicher Nicolstellung sicher wieder hindurchgehen wird, daß es aber im anderen Falle beim zweiten Versuch sicher wieder reflektiert werden wird. Die verschiedenen möglichen Stellungen des Nicols sind zu bezeichnen durch einen Winkel ψ im Intervall $0 \leqq \psi < \pi$; jede solche Messung bestimmt am Lichtquant eine besondere mechanische Größe, und jede dieser Größen kann gerade zwei verschiedene Werte annehmen: Wir sagen, die Größe $(0, \psi)$ habe den Wert $+\frac{1}{2}$, wenn das Lichtquant durch den Nicol in der Stellung ψ hindurchgegangen ist; und wir sagen, $(0, \psi)$ sei $-\frac{1}{2}$, wenn es reflektiert worden ist. Wenn

$$|\psi_1 - \psi_2| = \frac{\pi}{2} \tag{1}$$

ist, so liefert die Messung von $(0, \psi_2)$ sicher den Wert $+\frac{1}{2}$, wenn eine vorangegangene Messung von $(0, \psi_1)$ den Wert $-\frac{1}{2}$ geliefert hat, und

[1] P. Jordan, ZS. f. Phys. (Im Erscheinen.)

umgekehrt. Wir müssen deshalb im Falle (1) sagen, daß

$$(0, \psi_1) = -(0, \psi_2) \quad \text{für} \quad |\psi_1 - \psi_2| = \frac{\pi}{2} \tag{2}$$

sei.

Theoretisch kann man eine rein periodische Lichtwelle statt in zwei senkrechte linear polarisierte Komponenten auch in eine im positiven und eine im negativen Drehsinn zirkular polarisierte Teilwelle zerlegen. Auch hierbei ist die Energie der zusammengesetzten Welle gleich der Summe der Energien der Komponenten, und es wird deshalb eine erlaubte Vorstellung sein, wenn wir annehmen, daß wir diese Zerlegung auch experimentell ausführen können mit einem Analysator, der — analog dem Nicol — von einer beliebig polarisierten Welle die positiv zirkular polarisierte Komponente durchläßt und die negative Komponente reflektiert.

Wir wollen aber noch einen Schritt weitergehen. Die allgemeine elliptisch polarisierte Welle

$$\left.\begin{aligned} x &= A \sin t, \\ y &= B \sin (t + \delta) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

(in der Nullpunkt und Normierung von t passend gewählt sind) wollen wir kennzeichnen durch die zugehörige Ellipse

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} - 2\frac{xy}{AB}\cos\delta = \text{const} \tag{4}$$

mit Hinzufügung eines Vorzeichens $+$ oder $-$ für positiven oder negativen Drehsinn der Polarisation; ist ψ der Winkel, den die große Achse der Ellipse (4) mit der x-Achse bildet, und η das Verhältnis der kleineren Ellipsenachse zur größeren, so können wir also die Welle (3) kennzeichnen durch drei Zeichen: η, ψ, $\pm$. Bequemer für die späteren Formeln ist es, wenn wir nur mit zwei Zahlen, $\sigma = \pm\eta$ und ψ, rechnen; dabei ist dann

$$-1 \leqq \sigma \leqq 1, \qquad 0 \leqq \psi < \pi. \tag{5}$$

Im Falle $\sigma = \pm 1$ wird der Winkel ψ unbestimmt. Wie in den Lehrbüchern der Optik gezeigt wird, ist

$$\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\vartheta \,.\, \cos\delta, \qquad \sin 2\chi = -\sin 2\vartheta \,.\, \sin\delta, \tag{6}$$

wenn man

$$\frac{B}{A} = \operatorname{tg}\vartheta, \qquad \sigma = \operatorname{tg}\chi \tag{7}$$

setzt.

Man erkennt nun leicht folgendes: Es ist möglich, jede Welle σ, ψ darzustellen als Summe von zwei Wellen der Form

$$\sigma_0, \psi_1 \quad \text{und} \quad -\sigma_0, \psi_2, \tag{8}$$

wobei ein beliebiger Wert σ_0 und ein beliebiger Winkel ψ_1 vorgeschrieben sind, während ψ_2 aus

$$|\psi_1 - \psi_2| = \frac{\pi}{2} \tag{9}$$

bestimmt wird[1]. Die Intensitäten der Teilwellen (8) und ihre relative Phase sind durch σ, ψ eindeutig bestimmt. Die Energie der Gesamtwelle σ, ψ ist die Summe der Energien der Komponenten (8).

Auf Grund dieser Tatsachen scheint es naturgemäß, wenn wir uns als idealen Analysator für die Polarisationseigenschaften eines Lichtquants einen Apparat vorstellen, der die mathematische Zerlegung (8) an jeder auftreffenden Welle physikalisch vollzieht, der also beispielsweise stets die eine Komponente (8) durchläßt und die andere reflektiert. Ein solcher idealer Analysator ist also selber zu kennzeichnen durch die Zahlen σ, ψ. Betrachten wir wieder ein einzelnes Lichtquant, so definiert uns jeder Analysator σ, ψ eine besondere „mechanische Größe"; wir sagen, wir haben für die Größe

$$(\sigma, \psi) \tag{10}$$

den Wert $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ gemessen, je nachdem, ob das Lichtquant durchgegangen oder reflektiert worden ist. Im Falle $\sigma = \pm 1$ wird der Winkel ψ unbestimmt; wir bezeichnen die zwei in diesem Falle allein übrigbleibenden Größen (10) mit

$$(\pm 1). \tag{11}$$

Im Falle $\sigma = 0$ erhalten wir wieder die früher mit Hilfe des Nicols definierten Größen

$$(0, \psi). \tag{12}$$

Wenn man an einem Lichtquant die Größe (σ, ψ_1) gemessen hat, so wird eine nachfolgende Messung von $(-\sigma, \psi_2)$, wobei ψ_2 der Gleichung (9) genügt, sicher den entgegengesetzten Wert zu jener ersten Messung liefern; in Verallgemeinerung von (2) haben wir also

$$(\sigma, \psi_2) = -(-\sigma, \psi_1) \quad \text{für} \quad |\psi_1 - \psi_2| = \frac{\pi}{2}. \tag{13}$$

Insbesondere gilt

$$(+1) = -(-1). \tag{14}$$

---

[1] Man kann die zwei Wellen (8) offenbar auch so beschreiben: Ist die eine Welle dargestellt durch

$$x = A \sin t, \qquad y = B \sin (t + \delta),$$

so hat die andere die Gestalt

$$x = -B \sin (t + \delta' - \delta), \qquad y = A \sin (t + \delta').$$

Wenn wir aus (σ, ψ_1) die Größe

$$C_1 + C_2(\sigma, \psi_1) = q \tag{15}$$

mit zwei c-Zahlen C_1, C_2 bilden, so hat q den Wert $q' = C_1 \pm \frac{1}{2} C_2$ für $(\sigma, \psi_1) = \pm \frac{1}{2}$. Wir können aber auch zwei verschiedene solche Größen q symbolisch addieren und multiplizieren gemäß den symbolischen Verknüpfungen $q + p$ oder qp, wie sie allgemein in der Quantenmechanik zu bilden sind. Was diese Addition und Multiplikation in unserem Falle bedeutet, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die Ausführlichkeit der obigen Erläuterungen bedarf vielleicht einiger Entschuldigung. In der Tat würde für denjenigen Leser, der sich mit der Paulischen Theorie ganz vertraut gemacht hat, eine kürzere Darlegung genügt haben. Es schien jedoch, daß gerade die Polarisation der Lichtquanten ein besonders instruktives Beispiel für die eigentümlichen Begriffsbildungen der Quantenmechanik liefert. Vor allem ist es der Elementarbegriff der physikalischen Größe, der in der Entwicklung von der klassischen zur Quantenmechanik eine so wesentliche Veränderung erfahren hat, und in dessen heutiger Auffassung die gewonnene Vertiefung der erkenntnistheoretischen Einstellung am deutlichsten zum Ausdruck kommt: Die physikalischen Größen in der Quantenmechanik erhalten erst durch die zu ihrer Messung dienenden Prozesse definierte Werte; es ist nicht erlaubt, ihnen unabhängig vom Prozesse der Beobachtung bestimmte Werte zuzuschreiben.

§ 2. Korrespondenz von Lichtquant und Magnetelektron. Wenn wir uns die Frage vorlegen, welche Größenpaare (σ, ψ) und $(\bar{\sigma}, \bar{\psi})$ beim Lichtquant als kanonisch konjugiert (nach geeigneter Normierung) anzusehen sind, so können wir uns (wie beim Magnetelektron) stützen auf den quantenmechanischen Satz, daß für vorgegebene Werte einer Größe alle Werte des konjugierten Impulses gleichwahrscheinlich sind. Wir sehen danach z. B. unmittelbar, daß (immer bei geeigneter Normierung) zu $(+1)$ oder (-1) (zirkulare Polarisation) die Größe $(0, \psi)$ (lineare Polarisation) mit irgend einem ψ kanonisch konjugiert ist; auch sind $(0, \psi)$ und $(0, \bar{\psi})$ konjugiert, wenn $|\psi - \bar{\psi}|$ gleich $\frac{\pi}{4}$ oder $\frac{3\pi}{4}$ ist. Nach diesen Feststellungen könnte die quantenmechanische Theorie der Polarisation synthetisch aufgebaut werden in ähnlicher Weise, wie die Theorie des Magnetelektrons.

Einfacher ist es jedoch, eine umkehrbar eindeutige Abbildung zwischen den beobachtbaren Größen beim Lichtquant und beim Magnetelektron

herzustellen derart, daß die additiven und multiplikativen Verknüpfungen und die Wahrscheinlichkeitsbeziehungen zwischen den physikalischen Größen am Lichtquant dieselben sind wie zwischen den entsprechenden Größen beim Magnetelektron.

Die Impulskomponente des Magnetelektrons in einer bestimmten Richtung stellen wir dar durch einen Punkt x, y, z der Einheitskugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$; wir nennen ihren bei $z = 1$ gelegenen Pol den positiven, und den bei $z = -1$ gelegenen den negativen. Wenn wir dem positiven Pol die positiv zirkulare Polarisation $(+1)$ zuordnen, so müssen wir nach (14), § 1 dem negativen Pol die negativ zirkulare Polarisation (-1) zuordnen. Ferner müssen wir in Rücksicht auf dasjenige, was wir wissen über kanonisch konjugierte Größen beim Lichtquant einerseits und beim Magnetelektron andererseits, den Äquatorpunkten der Kugel die linearen Polarisationen entsprechen lassen derart, daß die Winkeldifferenz $\Delta\psi$ zwischen zwei linearen Polarisationen halb so groß ist wie der Winkelabstand der entsprechenden Äquatorpunkte.

Endlich werden wir allgemein eine Größe (σ, ψ) mit positivem σ einem Punkte der positiven Kugelhälfte und die Größe $(-\sigma, \psi)$ dem ihm zur Äquatorebene spiegelbildlich liegenden Punkte der negativen Halbkugel zuordnen müssen. Wir bestimmen die Abbildung nunmehr genauer.

Durch stereographische Projektion vom positiven Pol aus beziehen wir jeden Kugelpunkt auf einen Punkt $x = a$, $y = b$ der Ebene $z = 0$ gemäß den Formeln

$$x = \frac{2a}{1 + a^2 + b^2}, \quad y = \frac{2b}{1 + a^2 + b^2}, \quad z = \frac{-1 + a^2 + b^2}{1 + a^2 + b^2}. \tag{1}$$

Unsere Aufgabe ist, den Punkten a, b oder $\eta = a + ib$ Ellipsen zuzuordnen derart, daß zwei Kugelpunkten, die zur Äquatorebene $z = 0$ spiegelbildlich liegen, dieselbe Ellipse entspricht. Dazu verhilft uns der Umstand, daß zwei solche Punkte in der komplexen Ebene dargestellt werden durch

$$\eta_1 = \eta \quad \text{und} \quad \eta_2 = \frac{1}{\eta^*}; \tag{2}$$

sie genügen also einer Gleichung

$$\{\eta - (a + ib)\}\{(a - ib)\eta - 1\}$$
$$= \eta^2(a - ib) - (1 + a^2 + b^2)\eta + (a + ib) = 0, \tag{3}$$

zu der eine quadratische Form

$$Q(\xi_1, \xi_2) = (a - ib)\xi_1^2 - (1 + a^2 + b^2)\xi_1\xi_2 + (a + ib)\xi_2^2 \tag{4}$$

gehört, die für $\xi_2 = \xi_1^*$ stets reell wird. Wir bilden also

$$\left.\begin{aligned} -Q(x+iy, x-iy) &= -2\{a(x^2-y^2)+2bxy\} + (1+a^2+b^2)(x^2+y^2) \\ &= x^2\{(1-a)^2+b^2\} + y^2\{(1+a)^2+b^2\} - 4bxy = F(x,y); \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

und wenn wir diese Form $F(x, y)$ dem Punkte $\eta_1 = a + ib$ zuordnen, so sind wir sicher, daß sie gleichzeitig ebenso dem am Äquator gespiegelten Punkte $\eta_2 = \dfrac{1}{a - ib}$ entspricht. Wir sehen außerdem, daß

$$F(x, y) = \text{const} \quad (6)$$

stets eine Ellipse darstellt, die nur im Falle $a^2 + b^2 = 1$ in eine Doppelstrecke ausartet; die Determinante von $F(x, y)$ ist nämlich gleich

$$D = 4\{(1-a)^2+b^2\}\{(1+a)^2+b^2\} - 16b^2 = 4(a^2+b^2-1)^2. \quad (7)$$

Wir bestätigen, daß die Zuordnung die folgenden, schon früher verlangten Eigenschaften besitzt:

1. Den zirkularen Polarisationen $(+1)$, (-1) entsprechen die Kugelpole. Denn für diese Pole ($a = b = 0$ bzw. $a = b = \infty$) geht (6) in einen Kreis über.

2. Die Größen (σ, ψ_1), $(-\sigma, \psi_2)$ mit $|\psi_1 - \psi_2| = \dfrac{\pi}{2}$ sind entgegengesetzt. In der Tat gehören ihre Ellipsen zu zwei auf einem Durchmesser liegenden Kugelpunkten, wie aus (5) zu ersehen ist.

3. Den linearen Polarisationen entsprechen Äquatorpunkte der Kugel. Das ist aus (1) und (7) zu entnehmen. Wir sehen, daß dabei auch die Winkelzuordnung die richtige wird. Aus $F(x, y) = 0$ im Falle $a^2 + b^2 = 1$ folgt nämlich

$$\operatorname{tg}\left(\psi - \frac{\pi}{2}\right) = -\frac{x}{y} = -\frac{1+a}{b}, \quad (8)$$

also

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{b}{a}. \quad (9)$$

Durch die ausgeführte Zuordnung ist nun ganz allgemein definiert, was wir in unserem Falle als „Summe“ und „Produkt“ zweier quantenmechanischer Größen, also zweier Polarisationsformen, zu betrachten haben; auch ist allgemein festzustellen, welche Größen zu einer bestimmten kanonisch konjugiert sind. Natürlich könnten alle diese Dinge leicht auch in expliziten Formeln dargestellt werden. Wir begnügen uns damit, folgendes hervorzuheben: Die Formel (9) gilt allgemein, auch für elliptische statt linearer Polarisation. Die mittels eines um den Winkel ψ

verdrehten Koordinatensystems x', y' auf ihre Hauptachsen gebrachte Ellipse $F(x, y) = \text{const}$ gewinnt die Gestalt

$$x'^2 \cdot (1 - \sqrt{a^2 + b^2})^2 + y'^2 \cdot (1 + \sqrt{a^2 + b^2})^2 = \text{const}; \qquad (10)$$

zusammenfassend erhalten wir also die Zahlen σ, ψ durch a, b dargestellt vermittelst

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\psi &= \frac{b}{a}, \\ -\sigma &= \frac{1-\varrho}{1+\varrho}, \qquad \varrho = \sqrt{a^2 + b^2}; \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

umgekehrt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{b}{a} &= \operatorname{arctg} 2\psi, \\ \varrho &= \frac{1+\sigma}{1-\sigma}. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

§ 3. Wahrscheinlichkeiten und Intensitäten. Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit für einen Wert $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ einer quantenmechanischen Bestimmungsgröße am Lichtquant unter der Voraussetzung, daß der Wert einer anderen Größe bekannt ist. Genauer stellen wir also folgende Frage: Ein Lichtquant sei mit einem unserer Analysatoren σ, ψ untersucht worden, wobei sich $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ (Durchgang oder Reflexion) ergeben hat. Dieses Lichtquant werde erneut mit einem anderen Analysator $\bar{\sigma}$, $\bar{\psi}$ untersucht; wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß hierbei Durchgang bzw. Reflexion eintritt?

Für die Beantwortung dieser Frage haben wir jetzt zwei Methoden. Erstens die klassische: Wir erhalten die Antwort durch die mathematische Zerlegung der Welle σ, ψ in Komponenten $\bar{\sigma}$, $\bar{\psi}$ und $-\bar{\sigma}$, $\bar{\psi}_2$, wobei $|\bar{\psi} - \bar{\psi}_2| = \frac{\pi}{2}$ ist. Zweitens liefert uns nach den gemachten Erläuterungen die Quantenmechanik bzw. die Paulische Theorie des Magnetelektrons eine Antwort: Wir bestimmen auf der Einheitskugel zwei Punkte entsprechend denjenigen quantenmechanischen Größen, deren eine in der ersten Messung als gleich $+\frac{1}{2}$ bestimmt wurde, und deren zweite in der zweiten Messung mit der gesuchten Wahrscheinlichkeit $+\frac{1}{2}$ bestimmt werden wird; die Wahrscheinlichkeit wird gleich:

$$\cos^2 \frac{\Theta}{2}, \qquad (1)$$

wo Θ der Winkelabstand zwischen den beiden Kugelpunkten ist.

Diese quantenmechanische Antwort stimmt offenbar gewiß überein mit der klassischen in dem Falle, daß die beiden angewandten Analysatoren Nicolsche Prismen sind: denn dann liegen die zwei Kugelpunkte auf dem Äquator, und ihr Abstand Θ ist gleich dem doppelten Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen der beiden Nicols. Verwickelter liegt die Sache jedoch im allgemeinen Falle zweier elliptischer Analysatoren. Der Winkel Θ zwischen zwei Punkten a_1, b_1 und a_2, b_2 ist nach (1), § 2 gegeben durch

$$\cos\Theta = \frac{4\,a_1 a_2 + 4\,b_1 b_2 + (1 - a_1^2 - b_1^2)\,(1 - a_2^2 - b_2^2)}{(1 + a_1^2 + b_1^2)\,(1 + a_2^2 + b_2^2)}, \tag{2}$$

also

$$\left.\begin{aligned}\cos\Theta &= \frac{4\,a_1 a_2 + 4\,b_1 b_2 + (1 - \varrho_1^2)\,(1 - \varrho_2^2)}{(1 + \varrho_1^2)\,(1 + \varrho_2^2)} \\ &= \frac{4\,\varrho_1 \varrho_2 \cos(\psi_1 - \psi_2) + (1 - \varrho_1^2)\,(1 - \varrho_2^2)}{(1 + \varrho_1^2)\,(1 + \varrho_2^2)}\end{aligned}\right\}. \tag{3}$$

Für die Wahrscheinlichkeit ergibt sich danach

$$\cos^2\frac{\Theta}{2} = \frac{1 + 2\,\varrho_1\,\varrho_2\cos(\psi_1 - \psi_2) + \varrho_1^2\varrho_2^2}{(1 + \varrho_1^2)\,(1 + \varrho_2^2)};\quad \varrho_{1,2} = \frac{1 + \sigma_{1,2}}{1 - \sigma_{1,2}} \tag{4}$$

oder auch

$$\cos^2\frac{\Theta}{2} = \frac{(1 + \sigma_1\sigma_2)^2 + (\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (1 - \sigma_1^2)\,(1 - \sigma_2^2)\cos(\psi_1 - \psi_2)}{2\,(1 + \sigma_1^2)\,(1 + \sigma_2^2)}. \tag{5}$$

Wir haben endlich diese Formel zu vergleichen mit der Aussage der klassischen Theorie. Eine etwas langwierige Nachrechnung — zu der man die Formeln (6), (7), § 1 und die Formeln der Fußnote S. 295 benutzen kann, und über deren Einzelheiten nichts besonderes zu sagen ist — führt in der Tat auch klassisch zu einem mit (4), (5) gleichbedeutenden Ergebnis.

Ich möchte zum Schluß gern dankbar hervorheben, daß ich die Anregung zu diesen Überlegungen aus einem Gespräch mit Herrn Prof. C. G. Darwin erhalten habe. Herr Darwin äußerte die Überzeugung, daß auch für die Paulische Theorie des Magnetelektrons eine Darstellung mit Hilfe polarisierter Schrödingerwellen durchgeführt werden könnte. Es schien mir danach anziehend, zunächst einmal das Umgekehrte zu versuchen.

Herrn Prof. N. Bohr bin ich sehr zu Dank verpflichtet für viele anregende Unterhaltungen; und dem International Education Board für die Ermöglichung meines Aufenthaltes in Kopenhagen.

Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung.

Von **M. Wehrli** in Basel.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1927.)

Es werden mit 1,7 mm dicken Wolframelektroden in reinem Stickstoff, sowohl im Gebiet der Glimm- als auch der Bogenentladung, die Beziehungen zwischen Spannung und Stromstärke, Spannung und Bogenlänge sowie Spannung und Druck gemessen. Diese erweisen sich als besonders einfach, da weder chemische Umsetzungen noch Abschmelzen der Elektroden eintreten. Es ergeben sich folgende Resultate: 1. Der Übergang von der normalen Glimm- zur Bogenentladung ist bei Drucken oberhalb 181 mm vollständig stetig, unabhängig von der Bogenlänge. 2. Bei Drucken unterhalb 104 mm wird der Übergang unstetig, die Charakteristik zweideutig, d. h. es kann bei der gleichen Stromstärke Glimm- und Bogenentladung bestehen. 3. Bei tiefen Drucken, unterhalb 20 mm, gelingt es nicht mehr, den Bogen zu zünden durch Vergrößern der Stromstärke. 4. Die Spannungs-Bogenlängekurven sind oberhalb 7 mm geradlinig, d. h. die Frölichsche Gleichung gilt auch für die Glimmentladung. 5. Der daraus berechnete Spannungsgradient nimmt bei hohen Drucken mit wachsender Stromstärke stetig ab, auch beim Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung.

§ 1. Einleitung. Die Spannungs-Stromstärkekurven der selbständigen Entladung, welche man Charakteristiken heißt, sind im Gebiet der Glimm- und Bogenentladung bekannt. Dagegen liegen auf dem Übergangsgebiet nur vereinzelte Messungen vor. Wohl haben verschiedene Forscher[1] versucht, von der Bogenentladung ausgehend, den Übergang zu finden. Die Verhältnisse erwiesen sich dabei als recht kompliziert; einerseits traten eine ganze Reihe von Entladungsformen auf (nach A. Hagenbach und H. Veillon sechs), andererseits waren die Übergänge von einer Entladungsform in die andere instabil, und sie traten oft ohne jede äußere Ursache auf. R. Seeliger[2] gelang es zuerst, den Übergang zu stabilisieren, und zwar unter Verwendung von hohen elektromotorischen Kräften (EMK). Er gibt eine Kurve, die mit Wolframelektroden in Wasserstoff erhalten worden ist.

§ 2. In der vorliegenden Arbeit werden ebenfalls Messungen mit Wolfram in einem inerten Gase ausgeführt, nämlich in sorgfältig gereinigtem Stickstoff (N_2). Wenn man sich auf Stromstärken kleiner als

[1] Es möge hier nur hingewiesen werden auf die zusammenfassenden Darstellungen von: A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen, Handbuch der Radiologie von E. Marx **4**, 2, zweite Auflage. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1924. — A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen, Handbuch der Physik von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XIV. Berlin, Verlag Springer, 1926.

[2] R. Seeliger, Phys. ZS. **27**, 22, 1926.

1 Amp. beschränkt, herrschen dabei besonders einfache und reproduzierbare Bedingungen, nämlich: 1. Die Elektrodenform bleibt konstant, da weder eine Oxydation noch ein Abschmelzen eintritt. 2. Das Gas bleibt unverändert Stickstoff.

Es ist somit möglich, normale[1], vollständige Charakteristiken zu messen, wenn man mit „vollständig" eine Charakteristik bezeichnet, die Glimm- und Bogenentladung einschließt.

Als Elektroden werden Wolframstäbe[2] von 1,7 mm Durchmesser verwendet, die vorn halbkugelförmig geschliffen sind.

§ 3. Die experimentelle Anordnung ersieht man aus Fig. 1.

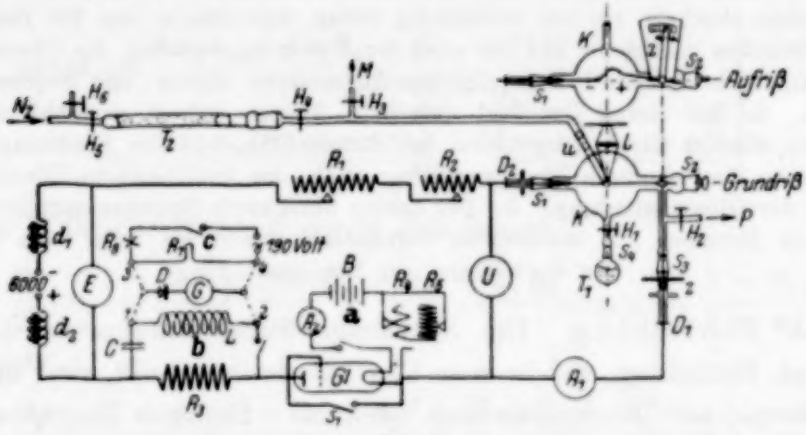


Fig. 1.

Die Elektroden sind in die Glaskugel K von 18,91 cm Durchmesser montiert, die Kathode unten, die Anode oben. S_1, S_2, S_3 und S_4 sind Fettschliffe, D_1 und D_2 Durchführungen, wobei Kupferschmelzverbindungen zur Anwendung gelangen. Zur Änderung des Elektrodenabstands l dreht man die Anode um den Schliff S_3, l wird gemessen durch die Verschiebung des Zeigers Z auf einer Skale und zur Kontrolle direkt in der vierfach vergrößerten Projektion (mittels der Linse L). T_1 ist ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd, verbunden mit der Kugel durch den 7 mm weiten Hahn H_1. H_2, H_3 bis H_6 sind Hähne. H_2 ist über ein Phosphorpentoxydrohr mit einer rotierenden Ölpumpe verbunden, die gestattet, den Apparat auf 0,001 mm Quecksilber auszupumpen. H_3 führt zu einem Quecksilbermanometer. Bei H_5 wird der gereinigte N_2 aus einer Bombe eingelassen, nachdem er durch 50 cm rotglühendes Kupferdrahtnetz, Kaliumhydroxyd und zur ersten Trocknung durch Calciumchlorid geleitet

[1] M. Wehrli und K. Baumann, ZS. f. Phys. **38**, 35, 1926.

[2] Die Deutsche Glühfadenfabrik lieferte das Wolfram zu bedeutend reduzierten Preisen, wofür ihr hiermit speziell gedankt werden möge.

worden ist. Das Kupferdrahtnetz wird jeweils mit durchströmendem Wasserstoff reduziert. Die 50 cm lange Trockenröhre T_2 mit Phosphorpentoxyd dient zur weiteren Trocknung. u ist eine U-Röhre, die in flüssige Luft eintaucht. Da diese Kühlung bei reiner, trockener Füllung keinen Einfluß ausübte, wurde sie nicht bei allen Messungen angewendet.

Als Stromquelle dient eine Gleichstrom-Hochspannungsmaschine, deren EMK vom Laboratorium aus kontinuierlich von 400 bis 6000 Volt verändert werden kann. d_1 und d_2 sind zwei Drosselspulen, E ist ein Präzisionsvoltmeter von Trüb & Täuber zur Messung der EMK. Die Spannung U und die Stromstärke I der Entladung werden abgelesen an den beiden Präzisionsinstrumenten von Siemens & Halske, U und A_1. Als Vorschaltwiderstände dienen R_1, ein Kurbelwiderstand bis zu 4300 Ohm, R_2, ein Schiebewiderstand von 520 Ohm, und R_3, ein Widerstand von 2890 Ohm. Für die kleinen Stromstärken wird als Vorschaltwiderstand die Glühkathodenröhre *Gl* verwendet, eine Philips-Senderöhre *Z III* mit 0,13 Amp. Sättigungsstrom. Gitter und Anode sind miteinander verbunden; der Schalter s_1 bezweckt das Ausschalten der Röhre.

a ist der Heizstromkreis der Röhre *Gl*, bestehend aus der 10-Voltbatterie B, den Grob- und Feinregulierwiderständen R_4 und R_5 und dem Amperemeter A_2.

Zum Nachweis von Schwingungen in der Entladung dient der Stromkreis b. Die Kapazität C mißt 6359 cm (vier Leidener Flaschen); L ist eine Radiospule von 1000 Windungen, an deren Enden die Wechselspannung gemessen wird mit dem Kristalldetektor D und dem Drehspulgalvanometer G von Hartmann & Braun (Empfindlichkeit $1^0 = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ Amp.). Um die Konstanz des Systems Galvanometer plus Detektor zu prüfen, kann dasselbe mit zwei Umschaltern von 1, 2 auf 3, 4 gestellt werden; es ist dann verbunden mit dem Wechselstromkreis c, bestehend aus 50periodigem Wechselstrom bei 190 Volt Spannung. Die induktionsfreien Widerstände R_7 und R_8 haben die Größe 0,515 bzw. 1590 Ohm.

§ 4. Vormessungen. Zuerst wurde eine Methode gesucht, welche gestattet, den Reinheitsgrad des N_2 zu kontrollieren, bevor die Elektroden an der Oberfläche oxydiert sind. Es zeigt sich, daß die Spannung bei konstanter Bogenlänge und Stromstärke um so tiefer liegt, je reiner das Gas ist. Die Spannung kann so direkt als Maß der Reinheit gelten, wobei noch Spuren von Unreinigkeiten nachgewiesen werden können, bevor irgend eine Oxydation bemerkbar wird. Ist noch eine geringe Menge von Sauerstoff vorhanden, und wird die Entladung längere Zeit unterhalten, so laufen die Wolframelektroden an. Die Gasfüllung reinigt

sich dabei von selbst. Da die so entstehenden Wolframoxyde niedrigere Schmelzpunkte haben als das Wolfram, können die Elektroden durch Glühen gereinigt werden; es wurde speziell darauf geachtet, stets mit blanken Elektroden zu messen. Ob die Atmosphäre keine Änderung erfährt, wird wie folgt geprüft: Man läßt portionsweise N_2 einströmen und mißt jeweils die Spannung, pumpt dann wieder sukzessive ab, mißt, pumpt usw. Das Resultat ist in der Kurve 1 der Fig. 2 aufgetragen, als Ordinate die Spannung in Volt, als Abszisse der Druck in Millimetern Quecksilber. Die Stromstärke ist 0,0600 Amp., die Bogenlänge 1,91 mm, die Entladung eine normale Glimmentladung, d. h. das negative Glimmlicht bedeckt nur einen kleinen Teil der Kathode. Die Kreise ⊙ sind beim Einströmen des N_2 gemessen, die $\overset{|}{\odot}$ beim Abpumpen. Wie man sieht, fallen alle Punkte in eine Kurve, woraus folgt, daß die Atmosphäre sich im Laufe der Untersuchung nicht geändert hat. Für alle folgenden Messungen wird gefordert, daß mindestens der in Fig. 2 erreichte Reinheitsgrad vorhanden ist.

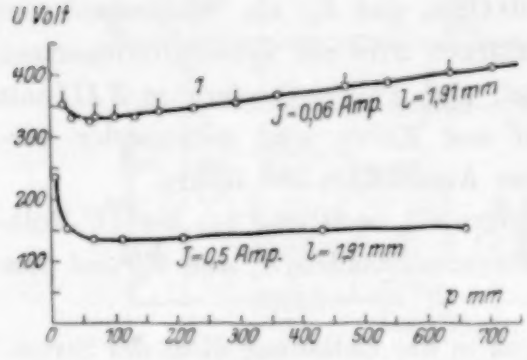


Fig. 2.

§ 5. Die endgültige Meßmethode ist folgende: Reduzieren des Kupfernetzes, Durchströmen des N_2 bis H_6 während 2 Stunden, Auspumpen des Apparats bei geschlossenem H_5, nachdem K mindestens 12 Stunden lang bei tiefstem Druck mit T_1 in Verbindung gestanden hat, drei- oder viermaliges Einlassen des N_2 bis Atmosphärendruck und jeweiliges Auspumpen, bis der gewünschte Reinheitsgrad erreicht wird. H_1 bleibt während der ganzen Untersuchung offen. Nachdem ein bestimmter Druck eingestellt worden ist, werden die Charakteristiken und die U-l-Kurven aufgenommen, was für einen bestimmten Druck eine Woche in Anspruch nimmt. Dann wird abgepumpt und von neuem gemessen.

§ 6. Resultate. Man kann die U-I-Kurven und die U-l-Kurven bei konstantem äußeren Druck p oder bei konstantem Volumen messen. In der vorliegenden Arbeit wird stets das Volumen konstant gelassen. Die Größe desselben beträgt 4034 cm³.

Es wird wie folgt abgelesen: Zuerst l, hierauf I und U, wobei das I stets auf den gewünschten Wert eingestellt wird. Dann geschieht eine Druckmessung, worauf U und I nochmals festgestellt werden. Man

wartet dabei ab, bis das U konstant geworden ist, was meistens in einer halben Minute eintritt. Die in den Tabellen und Figuren angegebenen Einzelresultate sind stets das Mittel der beiden U bzw. I. Trotz dem großen Gasvolumen findet man infolge Temperaturzunahme bei großen Stromstärken und Bogenlängen beträchtliche Druckerhöhungen. Diese hängen noch davon ab, ob man von kleinen zu großen Stromstärken bzw. Bogenlängen mißt, oder umgekehrt. Da aber der Einfluß des Druckes auf die Spannung nur gering ist, wird trotzdem die Lage der Charakteristiken und U-l-Kurven bei konstantem Druck nur wenig anders sein als die hier angegebenen Resultate bei konstantem Volumen. Um eine allfällig notwendige Umrechnung zu ermöglichen, sind die Druckmessungen teilweise angegeben.

In Tabelle 1 soll die ausführliche Messung einer Charakteristik in chronologischer Reihenfolge angegeben werden.

Tabelle 1.

U Volt	I Amp.	p mm	U Volt	I Amp.	p mm
360,0	0,060	404	350,0	0,110	431
355,0	0,100	414	356,0	0,0900	431
310,5	0,150	421	359,0	0,0750	431
206,5	0,300	428	359,0	0,0600	429
151,0	0,500	432	361,0	0,0500	427
114,5	0,800	435	364,5	0,0400	422
100,5	1,000	437	416,0	0,0300	420
106,5	0,900	439	465,0	0,0200	419
124,0	0,700	441	537,5	0,0100	412
135,5	0,600	441	545,5	0,0040	405
173,0	0,400	441	417,5	0,0300	—
266,5	0,200	441	390,5	0,0350	406
292,5	0,170	439	370,5	0,0390	411
311,0	0,150	427	354,0	0,100	425
320,0	0,143	—	284,5	0,180	430
333,5	0,130	431	231,0	0,250	433
342,5	0,120	431			

$p_0 = 392$ mm, $l = 1{,}91$ mm, $t = 16{,}3^0$ C.

p_0 bedeutet dabei den Druck ohne Entladung, l die Bogenlänge und t die Temperatur in der Nähe von Manometer und Glaskugel. In Tabelle 2 werden die ausführlichen Resultate einer U-l-Kurve zusammengestellt.

Tabelle 2.

U Volt	l mm	p mm	U Volt	l mm	p mm
100,0	0,764	430	235,0	14,13	469
112,0	1,72	435	269,0	17,96	480
125,5	2,77	440	300,0	21,80	489
138,5	3,63	440	334,0	25,61	500
165,5	6,50	449	92,5	0,29	465
200,0	10,32	460			

$p_0 = 392$ mm, $I = 0{,}800$ Amp., $t = 16{,}3^0$ C.

Wir sehen aus der letzten Kolonne, daß der Druck von 430 bis 500 mm, d. h. um 70 mm wachsen kann, gegen p_0 sogar um 108 mm. Es wurden auf diese Weise vollständige Charakteristiken und U-l-Kurven

Tabelle 3.

l mm ...	21,97	14,33	6,68	1,91	0,95			Figuren
I Amp.	U Volt					p_0	p	
1,0	—	—	155	104	91	593	663	
0,8	321	246	171	118	105	—	—	
0,4	494	376	259	177	157	—	—	
0,3	608	462	315	218	191	—	—	3 und 4
0,15	—	735	490	319	282	—	—	
0,10	—	—	607	367	318	—	—	
0,025	—	—	—	470	391	—	—	
1,0	—	203	146	100	—	392	433	
0,8	300	232	164	113	100	—	—	
0,5	407	313	219	151	133	—	—	
0,3	580	444	306	209	188	—	—	5 und 6
0,15	—	702	466	312	278	—	—	
0,10	—	—	561	354	313	—	—	
0,01	—	—	—	537	456	—	—	
1,0	—	195	139	95	—	181	211	
0,8	279	220	157	107	94	—	—	
0,5	384	294	202	139	125	—	—	
0,3	524	400	274	193	179	—	—	7 und 8
0,15	—	634	443	324	300	—	—	
0,10	—	688	467	336	309	—	—	
0,01	—	—	739	476	423	—	—	

Tabelle 4.

l mm ...	22,0	14,3	6,68	1,91	0,95			Figuren
I Amp.	U Volt					p_0	p	
1,0	—	186	132	93	—	104	114	
0,8	262	204	143	105	95	—	—	
0,3	412	319	233	189	180	—	—	
0,21	536	425	321	267	260	—	—	9 u. 10
0,15	707	572	427	345	328	—	—	
0,10	747	590	425	329	309	—	—	
0,01	—	—	543	369	335	—	—	
1,0	—	154	—	90	—	61	66	
0,8	210	167	126	101	95	—	—	
0,3	298	256	216	195	185	—	—	
0,21	376	331	291	273	259	—	—	Bg.[1] 11 u. 12
0,21	636	544	452	401	389	—	—	Gl.[2]
0,15	656	552	449	389	376	—	—	
0,01	—	613	427	345	324	—	—	

[1] Die Entladung ist ein Lichtbogen (Bg.).

[2] Die Entladung ist eine normale Glimmentladung (Gl.).

gemessen bei fünf verschiedenen Drucken. Die Resultate sind graphisch aufgetragen in den Fig. 3 bis 12, und zwar als Ordinaten die Spannung U in Volt, als Abszissen die Stromstärke in Ampere bzw. die Bogenlänge in Millimetern.

In Tabelle 3 finden sich für die hohen, in Tabelle 4 für die niedrigen Drucke einige Zahlenangaben, welche den graphischen Darstellungen entnommen sind.

§ 7. Die Meßgenauigkeit erweist sich im Vergleich mit den bisherigen Bogenmessungen als eine große, da die Entladung vollständig stabil ist. In Tabelle 5 mögen zur Beurteilung einige Zahlen angeführt sein.

Tabelle 5.

Nr.	Ablesungen in Volt	Entladungsart	Genauigkeit in Prozenten
1	362, 62, 61, 61, 61, 61, 61, 61, 61, 61	Glimmentladung	0,2
2	177, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 79	Bogen	0,2
3	180, 79, 79, 79	Bogen	0,3
4	360, 56, 60, 60, 64	Glimmentladung	0,9

Nr. 1 sind unmittelbar aufeinander erfolgende Ablesungen bei einer Glimmentladung, Nr. 2 bei einer Bogenentladung. Bei Nr. 3 werden in der Zwischenzeit verschiedene andere Stromstärken eingestellt, während die Bogenlänge unverändert bleibt. In Nr. 4 wird auch l in der Zwischenzeit gewechselt, und die Ablesungen liegen jeweils ein bis drei Tage auseinander. Der Hauptfehler kommt von der ungenauen Einstellung der Bogenlänge l her, die absolut nur auf $\pm$ 0,15 mm genau sein dürfte.

Die Messungen der Tabelle 3 sind alle mit der gleichen Gasfüllung gemacht, bei niederen Drucken wird einfach abgepumpt. Tabelle 4 enthält Resultate mit einer neuen Gasfüllung. Um diese mit der vorhergehenden zu vergleichen, wird nochmals auf 181 mm Druck eingestellt. Während die alte Atmosphäre die Spannungswerte 329, 324, 325 Volt ergibt, zeigt die neue 334, 332 Volt. Sie ist etwas unreiner, entspricht aber noch den Anforderungen gemäß § 4. Bei einer geringen Menge von Sauerstoff steigt die Spannung sofort auf 525 Volt. Die Messungen lassen sich also auch bei verschiedener Gasfüllung befriedigend reproduzieren. Die absolute Genauigkeit der Spannungskurven dürfte 2 %, die relative 1 % sein.

§ 8. Wie man aus den Fig. 3, 5 und 7 erkennt, sind die Charakteristiken bei Drucken oberhalb 181 mm eindeutig und stabil; der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung erweist sich als stetig.

Es ist sogar schwierig festzustellen, wo der Bogen einsetzt. Bei Drucken unterhalb 104 mm löst sich die Charakteristik der Glimmentladung von

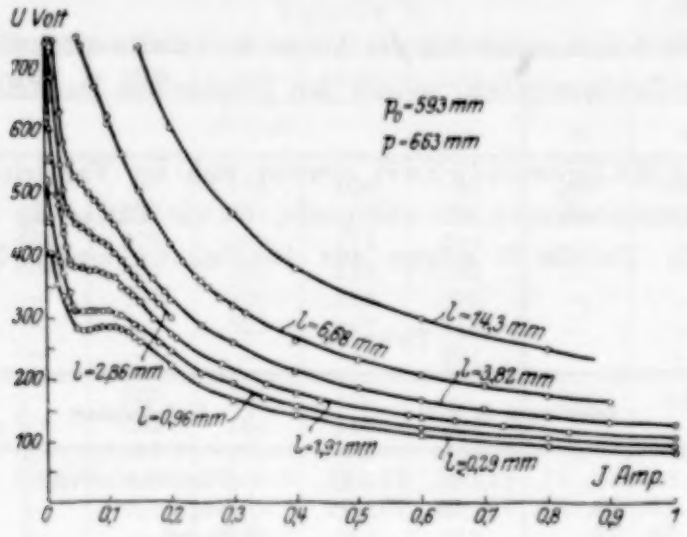


Fig. 3.

der des Bogens ab (s. Fig. 9 und 11). Sie wird zweideutig, d. h. es kann bei derselben Stromstärke sowohl Glimmentladung als auch Bogen

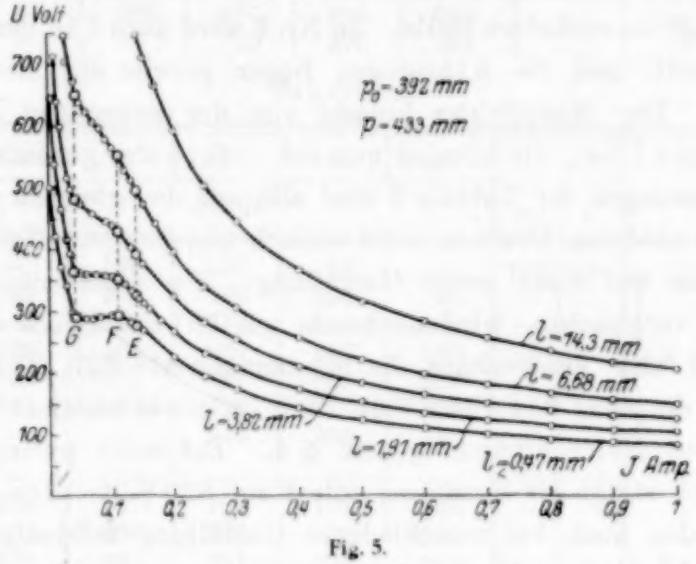


Fig. 5.

bestehen, was besonders schön aus Fig. 11 und Tab. 4 ($I = 0{,}21$ Amp.) abgelesen werden kann. Schreitet man von kleinen zu großen Stromstärken fort, so nimmt noch im Gebiet der Glimmentladung die Spannung wieder ab (bei A in Fig. 11), um dann bei B plötzlich instabil zu

werden, und sprunghaft wird der Bogen gezündet im Punkte C, welcher sich auf der Widerstandslinie W befindet [s. W. Kaufmann][1].

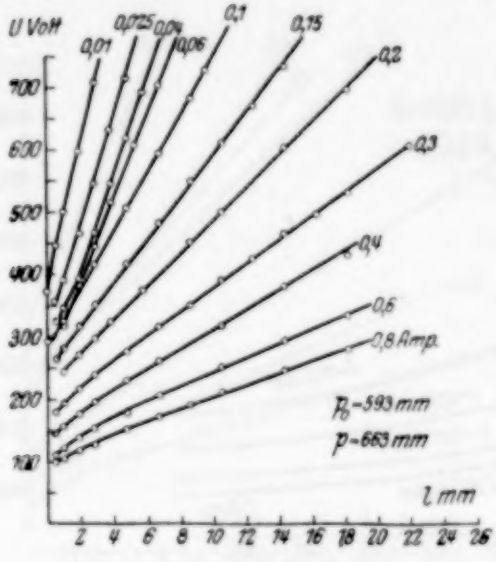


Fig. 4.

Geht man wieder zu kleineren Stromstärken, so bleibt man auf der Bogencharakteristik bis D, wo wieder ein Umspringen in die Glimmentladung erfolgt. Man erkennt daraus, daß offenbar der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung bei den hohen Drucken in den Wendepunkt E (s. Fig. 5) gelegt werden muß. Bei den kleinen Stromstärken steigen alle Charakteristiken stark an, trotzdem das Aussehen der Glimmentladung ein vollständig normales ist. Das negative Glimmlicht bedeckt nur einen kleinen Teil der Kathode, der Faradaysche Dunkelraum und die positive Säule sind schön ausgebildet. Die Lage der Punkte E, F und G hängt von der Bogenlänge l nicht ab. Daraus folgt, daß die an diesen Punkten eintretende Änderung des Spannungsgradienten dU/dI ihre Ursache nahe an der Kathode oder Anode haben muß.

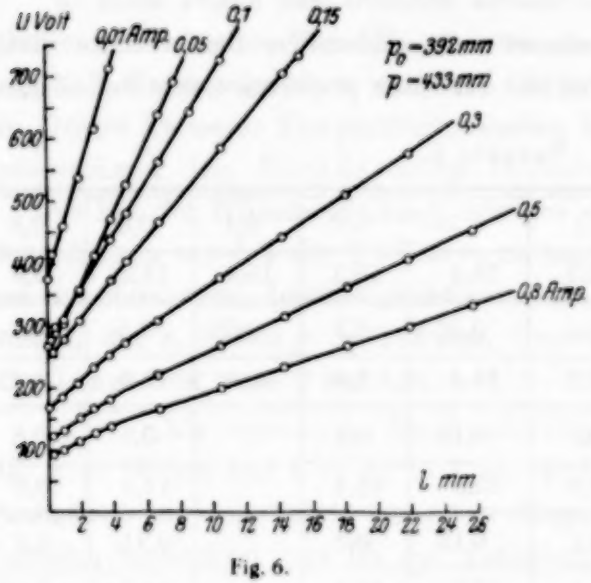


Fig. 6.

Unter Verwendung der Glühkathodenröhre, die auch die Welligkeit des vom Generator herrührenden Gleichstroms herabsetzt, gelingt es, die Charakteristiken von 1 Amp. bis zu $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Amp. zu messen (s. M. Wehrli)[2]. Man kommt so bis zum Gebiet der diskontinuierlichen Entladung[3] (Funkenentladung).

[1] W. Kaufmann, Ann. d. Phys. **2**, 158, 1900. — [2] M. Wehrli, Arch. sc. phys. et nat. **9**, 1927. — [3] G. Valle, Phys. ZS. **27**, 473, 1926.

§ 9. Die U-l-Kurven weisen oberhalb $l = 7$ mm ein geradliniges Verhalten auf (siehe Fig. 4, 6, 8, 10, 12), und zwar unabhängig von Druck und Stromstärke, d. h. die Frölichsche Gleichung[1] ist auch im

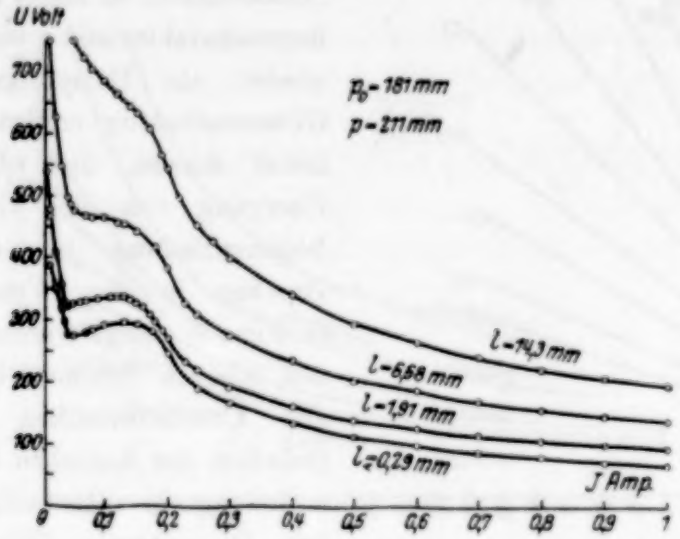


Fig. 7.

Gebiet der Glimmentladung erfüllt. Tabelle 6 gibt einige Spannungsgradienten, dU/dl in Volt/mm, welche den linearen Kurventeilen entnommen sind.

Der Spannungsgradient nimmt mit wachsender Stromstärke stetig ab, d. h. bei hohen Drucken wird aus der roten positiven Säule der Glimm-

Tabelle 6.

p mm	I Amp.	0,025	0,1	0,15	0,3	0,4	0,6	0,8
663	dU/dl	82,3	50,3	33,6	19,2	15,4	11,3	9,8
	I	0,01	0,1	0,15	0,3	0,05	0,5	0,8
433	dU/dl	84.4	43,3	31,4	17,9	58,3	12,3	8,87
	I	0,01	0,1	0,15	0,3		0,5	0,8
211	dU/dl	55,2	33,1	25.0	16,4		11,9	8,0
	I	0,01	0,1	0,15	0,3		0,21	0,8
114	dU/dl	36,3	20,4	17,5	12,1		14,4	7,53
	I	0,01		0,15	0,3	0,21	0,21	0,8
66	dU/dl	21,6		13,6	5,6	12,1	5,9	5,6

[1] A. Hagenbach, l. c.

entladung ganz stetig die Bogensäule. Bei niederen Drucken hat die Glimmentladung einen höheren Spannungsgradienten als der Bogen bei derselben Stromstärke, z. B. ist bei $p = 66$ mm und $I = 0{,}21$ Amp. das dU/dl im Bogen 5,9 Volt/mm, während es in der Glimmentladung 12,1 Volt/mm erreicht.

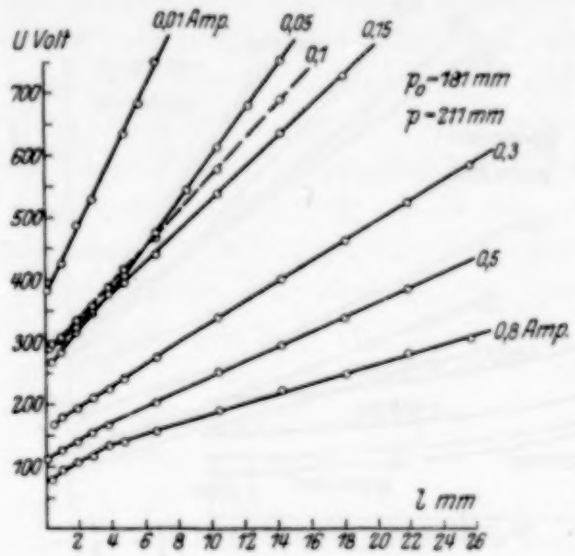


Fig. 8.

Bei kleinen Bogenlängen haben die U-l-Kurven systematische Abweichungen von der linearen Form, nämlich:

a) Beim Bogen und Drucken größer als 181 mm überschreitet der Gradient den normalen Wert. Man kann dieses Verhalten verstehen, wenn man annimmt, daß die Temperatur der Bogensäule bei kleineren Bogenlängen steigt. Es entsteht dann wie beim Dochtkohlenbogen ein Gebiet mit höherem Gassäulenwiderstand[1].

b) Beim Bogen und Drucken kleiner als 104 mm unterschreitet der Gradient für kleine Bogenlängen den normalen Wert, um schließlich unterhalb 2 mm wieder zu wachsen. Es scheint hier in der Bogensäule ein Gebiet kleinerer Temperaturionisation bzw. -anregung zu liegen, ganz entsprechend dem Faradayschen Dunkelraum in der Glimmentladung.

c) Bei der Glimmentladung erfolgen die Abweichungen bei kleinen Bogenlängen so, daß die U-l-Kurve zu hoch liegt, wie bei b). Es mag das von dem stets deutlich sichtbaren Faradayschen Dunkelraum herrühren, der z. B. bei $p = 114$ mm, $l = 6{,}68$ mm und $I = 0{,}02$ Amp. eine Länge von etwa 2 mm hat.

§ 10. Als spezielle Beobachtung mag noch erwähnt werden: Bei $p = 66$ mm und $I = 0{,}025$ Amp. zeigt die U-l-Kurve ein abnormales Verhalten; sie hat bei 11 mm eine Biegung nach oben (siehe Fig. 12). Zugleich beobachtet man bei der Entladung, daß die positive Säule aus zwei Teilen besteht, einem helleren, mehr roten an der Anode und einem orangen, welcher bis zum Faradayschen Dunkelraum reicht. Der Zusammenhang zwischen dieser Zweiteilung und dem abnormalen Verhalten

[1] M. Wehrli und K. Baumann, l. c.

der *U-l*-Kurve wird verständlich, wenn man, wie beim Dochtkohlenbogen (Doppelbogen) den einzelnen Teilen verschiedene Spannungsgradienten zuordnet [vgl. A. Güntherschulze][1].

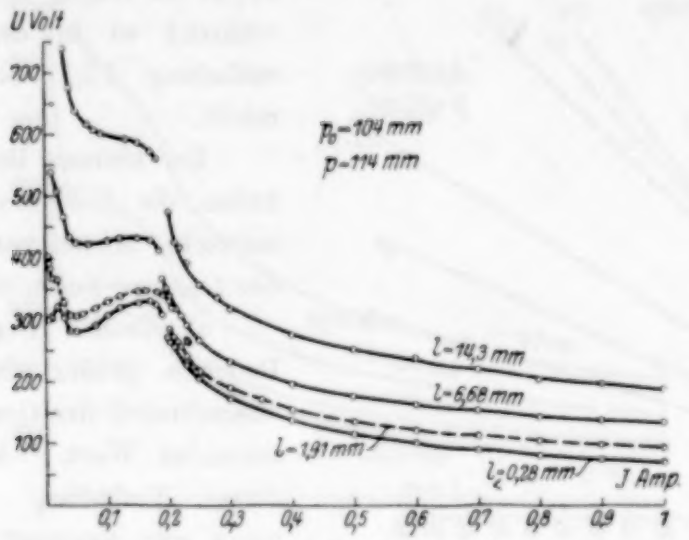


Fig. 9.

§ 11. Die *U-p*Kurven (Spannung, Druck) können den Tabellen bzw. Figuren entnommen werden. Eine Auswahl ist in Fig. 2 und 13

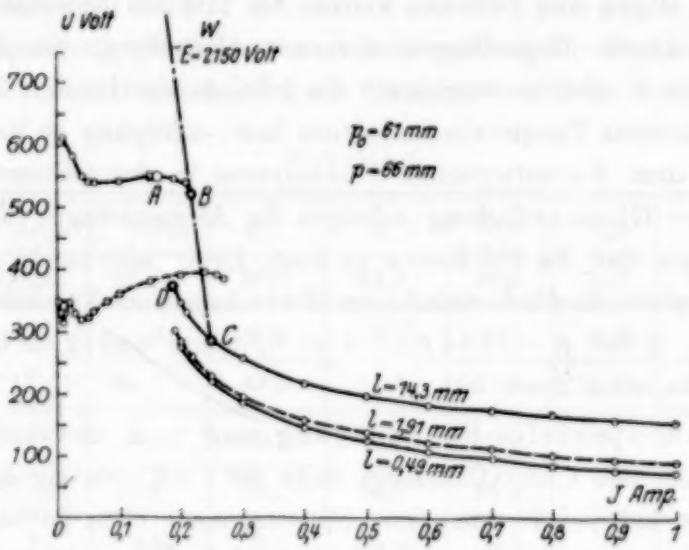


Fig. 11.

angegeben. Kurve 1 der Fig. 2 gehört der Glimmentladung, alle anderen der Bogenentladung an. Die Punkte bei den tiefsten Drucken wurden

[1] A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924; **41**, 718, 1927.

dadurch erhalten, daß bei brennendem Bogen der Stickstoff abgepumpt wird, und zwar bis 4,8 mm Druck. Dabei ist die ganze Glaskugel mit leuchtendem Gase erfüllt, und die Kathodenzerstäubung macht sich von 10 mm abwärts stark bemerkbar.

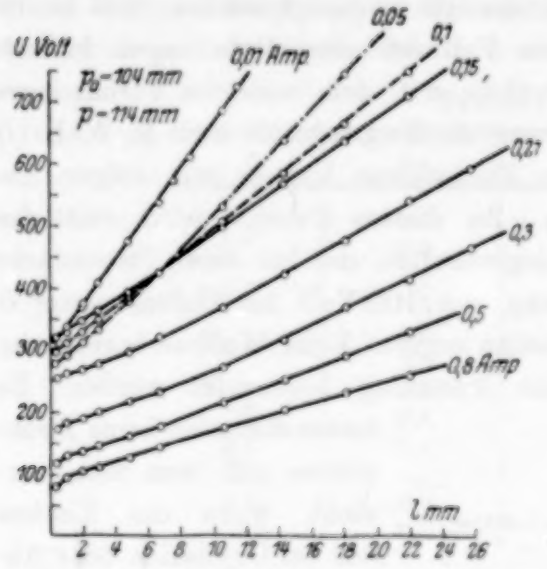


Fig. 10.

Alle Kurven zeigen mit abnehmendem Drucke eine Spannungsabnahme, bei etwa 50 mm wird ein Minimum erreicht sowohl bei der Glimmentladung als auch beim Bogen. Der Druckeinfluß steigt mit abnehmendem Drucke, großer Bogenlänge und kleiner Stromstärke (siehe Fig. 13).

§ 12. Bei tiefen Drucken, kleiner als 20 mm, gelingt es durch Vergrößern der Stromstärke nicht mehr, den Bogen zu zünden. In diesem Gebiet sind dann Glimmentladungen von mehreren Ampere möglich. Da sich das negative Glimmlicht dabei stark ausdehnt, muß eine besondere Apparatur hergestellt werden. Als Kathode wird eine 5 mm dicke Kupferspirale verwendet, als Anode ein Wolframstab von 1,7 mm Durchmesser. Es gelingt so, in Luft vom Drucke 8 mm ein negatives Glimmlicht von 1,35 Amp. und von 100 cm Länge zu erzeugen. Das entspricht einer Glimmlichtfläche von 157 cm². Die Spannung beträgt mit einer Bogenlänge von 6 mm bei 0,05 Amp. 415 Volt und steigt linear bis 455 Volt bei 1,35 Amp.

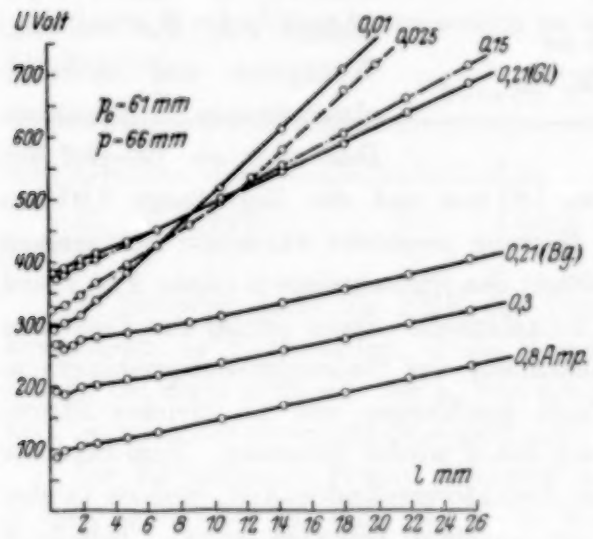


Fig. 12.

§ 13. Die Entladung wird auf Schwingungen untersucht mittels des Stromkreises *b* (siehe Fig. 1), indem an den Enden des Vorschalt-

widerstandes R_3 die Wechselspannung gemessen werden kann (siehe § 2). Es wäre möglich, diese Messung direkt an den Elektroden der Entladung vorzunehmen; dabei könnte jedoch die Entladung durch den Schwingungskreis von L und C noch zu Schwingungen angeregt werden, was in der angegebenen Anordnung nicht der Fall ist. Bei Metallbogen in Luft treten Wechselspannungen auf, welche mit dem meistens vorhandenen Zischen zusammenhängen, wie von A. Hagenbach und M. Wehrli[1] nachgewiesen worden ist. Diese Zischströme können mit obiger Anordnung leicht gemessen werden. Zu diesem Zwecke wird statt des Wolframbogens ein Eisenbogen eingeschaltet, der bei einer Stromstärke von 0,30 Amp. und einer Spannung von 100 Volt am Galvanometer G einen Ausschlag von acht Skalenteilen ergibt. Beim Wolframbogen kann bei gleicher Empfindlichkeit kein Ausschlag beobachtet werden. Es treten dort also keine Zischströme auf, was man versteht, wenn das Zischen nur bei Oxydation oder Abschmelzen der Elektroden eintritt. Verdoppelt man die Galvanometerempfindlichkeit, so treten Ausschläge auf, die von der Welligkeit des Betriebsgleichstromes herrühren. Das mag am Beispiel der Wolframentladung beim Drucke 181 mm und der Bogenlänge 1,91 mm näher ausgeführt werden. Die Messung geschieht wie folgt: Bestimmung der Detektorempfindlichkeit mittels des Stromkreises c (siehe Fig. 1 und § 2); diese beträgt meistens 7,2 Skalenteile. Dann erfolgt das Einstellen der Stromstärke und die Beobachtung des Galvanometerausschlages α. Hierauf wird die Entladung kurz geschlossen und bei gleicher Stromstärke bzw. EMK des Generators das α wieder gemessen. Zum Schlusse geschieht eine neue Prüfung der Detektorempfindlichkeit, welche in den verwerteten Messungen stets als konstant befunden wird. Tabelle 6 enthält die Resultate.

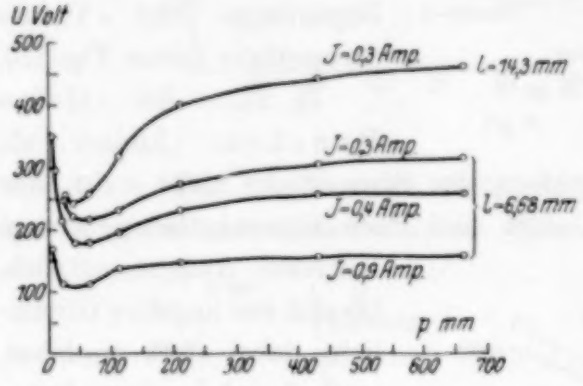


Fig. 13.

I ist die Stromstärke in Ampere, α_e der Ausschlag mit Entladung, α_k ohne Entladung, d. h. wenn sich die Elektroden berühren. α_k rührt

[1] A. Hagenbach und M. Wehrli, ZS. f. Phys. **20**, 103, 1923.

offenbar vom Generator her und gibt direkt ein Maß für die dem Gleichstrom überlagerte Wechselstromkomponente. In Kolonne 4 befindet sich das Mittel der Differenz $\alpha_e - \alpha_k$ für die verschiedenen Stromstärken. Diese Differenz kann von der Entladung herstammen. Wie man erkennt, wächst sie mit der Stromstärke und erreicht den Maximalwert 3,1.

Tabelle 6.

I	α_e	α_k	$\alpha_e - \alpha_k$
1,0	9,0	6,0	3,1
	9,0	5,8	
0,8	4,2	3,0	1,1
	4,3	3,3	
0,6	2,0	1,4	0,5
	2,0	1,6	
0,4	0,8	0,6	0,1
	0,8	0,8	
0,3	0,3	0,3	0
0,21	0,1	0,1	0
0,10	0,0	0,0	0
0,05	0,0	0,0	0

Ob eine solche Wechselstromkomponente die Gleichstrommessungen beeinflußt, wird wie folgt geprüft: Das α zeigt nicht nur eine Abhängigkeit von I, sondern steigt auch mit der EMK des Generators. Es ist deshalb möglich, denselben Punkt der Gleichstromcharakteristik mit verschiedenen Wechselstromkomponenten zu messen. Die Tabelle 7 enthält das Ergebnis.

Tabelle 7.

I Amp.	E Volt	α_e	U Volt				U Mittel
0,45	1460	0,7	144,8	144,8	144,0	145,0	144,6
0,45	3550	4,5	144,0	145,1	144,8	145,0	144,7

E bedeutet darin die EMK des Generators, α_e die Wechselstromkomponente in Skalenteilen, U die Spannungsablesungen (Gleichstrom), welche bei einer Differenz der α_e von 3,8 Sek. innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Zusammengefaßt ergibt sich:

Die Entladung in reinem Stickstoff hat im Gegensatz zu derjenigen in Luft keine oder nur eine sehr kleine Wechselstromkomponente, welche die Gleichstrommessungen nicht bemerkbar beeinflußt.

§ 14. Vergleich mit anderen Autoren. R. Seeliger[1] gibt eine Charakteristik mit Wolframelektroden in Wasserstoff. Leider fehlen vorläufig nähere Angaben von Druck und Elektrodenform bzw. -abstand.

[1] R. Seeliger, l. c.

Seine Kurve dürfte dem stabilen Gebiet oberhalb 181 mm entsprechen. G. Mackay und C. Ferguson[1] messen ebenfalls eine vollständige Charakteristik von Wolfram in Wasserstoff bei 400 mm Druck. Sie können jedoch den Übergang noch nicht stabil erhalten. Als Anode verwenden sie Eisen, Kohle und Kupfer. G. Luckey[2] untersucht den Wolframbogen in Stickstoff unter Drucken von 1 bis 34 Atm. Er erhält Charakteristiken von 2 bis 9 Amp. Vergleicht man seine Messungen bei Atmosphärendruck und einer Bogenlänge von 1,2 und 2,4 mm mit den Werten der Fig. 3 und 4, so findet man, daß seine Kurven die Fortsetzung der hier gefundenen bilden. Sie scheinen eher etwas tiefer zu liegen, was davon herrühren mag, daß Luckey die Anode unten hat, während in der vorliegenden Arbeit die Anode stets oben ist. Auch arbeitet er nur mit 1 mm dicken Elektroden. W. de Groot[3] mißt die Charakteristik einer Wolframbogenlampe mit Stickstoffüllung von 0,6 bis 1,2 Amp. Er findet bei 400 mm Druck und einem Elektrodenabstand von 0,2 bis 1,0 mm Spannungswerte, die etwa 20 Volt tiefer liegen als diejenigen der Fig. 5. Diese Differenz erklärt sich daraus, daß sein Bogen horizontal brennt und er als Elektroden Wolframkügelchen von 1,87 mm Durchmesser an 0,3 mm dicken Stielen verwendet.

§ 15. Man kann versuchen, die Messungen in analytischer Form, z. B der Gleichung von Ayrton[4], die sich für die Bogencharakteristiken sehr bewährt hat, zusammenzufassen. Diese Gleichung fordert für die Charakteristik eine Hyperbel oder für die Wattkurven (UI) eine lineare Abhängigkeit von der Stromstärke. Für den Druck 433 mm wurden die UI-Werte ausgerechnet und als Funktion von I in Fig. 14 aufgetragen.

Man erkennt daraus folgendes Resultat: Im Gebiet der Glimmentladung und im Bogen bei kleinen Stromstärken (bei $p = 433$ mm unterhalb 0,4 Amp.), versagt die Ayrtonsche Gleichung, dagegen ist sie bei größeren Stromstärken, von 0,4 bis 1,0 Amp., erfüllt. A. Hagenbach und M. Bider[5] haben für den Kohlbogen die Ayrtonsche Gleichung noch verallgemeinert, indem sie die Druckabhängigkeit einführten. Ihre Gleichung verlangt auch bei kleinsten Drucken eine Spannungsverminderung mit abnehmendem Drucke, während man beim Wolframbogen bei tiefen Drucken (siehe Fig. 13) eine Spannungszunahme findet. Die Verhältnisse sind hier vielmehr wie beim Kupferbogen, der

[1] G. Mackay und C. Ferguson, Journ. Frank. Inst. **181**, 209, 1916.
[2] G. Luckey, Phys. Rev. **9**, 135, 1917.
[3] W. de Groot, Physica **5**, 121, 234, 1925.
[4] A. Hagenbach, l. c.
[5] A. Hagenbach und M. Bider, Arch. sc. phys. et nat. **8**, 150, 1926.

von A. Hagenbach und H. Veillon[1] untersucht worden ist. Die Verfasser finden dort ebenfalls ein Spannungsminimum, das allerdings bei höheren Drucken liegt als beim Wolframbogen. Daß dieses mit wachsender Stromstärke nach kleineren Drucken wandert, wird auch beim Wolframbogen bestätigt.

§ 16. Diskussion. Die vollständigen Charakteristiken von Wolfram in sehr reinem Stickstoff zeigen einen besonders einfachen Verlauf. Die verschiedenen Entladungsformen und mehrdeutigen Charakteristiken, wie

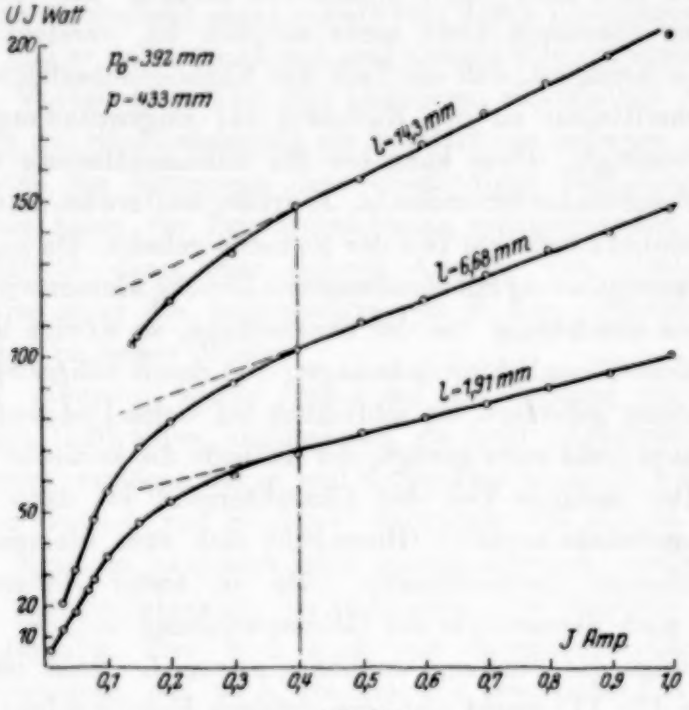


Fig. 14.

sie bis jetzt bei anderen Bogen gefunden worden sind (s. § 1), dürften, wie das übrigens einige Beobachter selbst vermuten, folgende Ursachen haben:

1. Chemische Umsetzungen an der Elektrodenoberfläche oder im Gase. Dadurch entstehen Inhomogenitäten der Elektrodenoberfläche oder dauernde Veränderungen der Gasfüllung. Besonders wirksam sind dabei Sauerstoff und Wasserdampf[2]. 2. Formänderung der Elektroden durch Abschmelzen oder Abbrennen.

Sobald dem Stickstoff etwas Luftsauerstoff beigemengt ist, treten auch beim Wolframbogen andere Entladungsformen auf. Die Spannung

[1] A. Hagenbach und H. Veillon, Phys. ZS. **11**, 833, 1910.

[2] M. Bider, Diss. Basel, 1927. A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1923.

steigt dabei um 100 bis 200 Volt, und die Gassäule zeigt eine helle aschgraue Farbe. Die Elektroden verbrennen rapid zu Wolframoxyden, welche die ganze Glaskugel bedecken. Ist der Sauerstoffgehalt nur gering, so beobachtet man hie und da bei größeren Stromstärken eine Bogenform mit punktförmigem Kathodenansatz und inkonstanter Spannung, während bei reinem Stickstoff der ganze vordere Kathodenteil gleichmäßig glüht und die Spannung absolut stabil ist.

Daß der Übergang von der Glimm- in die Bogenentladung bei hohen Drucken stabil und eindeutig, bei mittleren instabil und vieldeutig, bei tiefen Drucken überhaupt nicht mehr möglich ist, versteht man unter der bekannten Annahme, daß ein Teil der Kathodenoberfläche (bzw. der Gasschicht unmittelbar an der Kathode) zur Bogenzündung eine hohe Temperatur benötigt. Diese kann bei der Glimmentladung nur erreicht werden bei beträchtlicher Stromdichte. Je größer letztere ist, um so mehr wird der vom Glimmlicht bedeckte Teil der Kathode geheizt. Da nun die Stromdichte der Glimmentladung mit abnehmendem Drucke kleiner wird, und zwar im allgemeinen unabhängig von der Stromstärke, so werden bei mittleren Drucken größere Glimmlichtausdehnungen und damit höhere Stromstärken zur Bogenzündung gefordert, bis schließlich bei tiefen Drucken die Stromdichte überhaupt nicht mehr genügt, der Kathode die kritische Temperatur zu geben. Der instabile Teil der Charakteristik ist dann vorhanden, wenn das ausgedehnte negative Glimmlicht sich zum kleinen Kathodenansatz des Bogens zusammenzieht. Da in erster Näherung weder Kathodenfall noch Stromdichte der Glimmentladung von der Bogenlänge abhängen, erfolgt die Zündung unabhängig von l. Erst beim tiefsten Drucke (siehe Fig. 11) macht sich die größere Energiezufuhr bei großer Bogenlänge ($l = 14{,}3$ mm) bemerkbar durch eine etwas frühere Zündung.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen sowohl Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für die freundliche Überlassung der Institutsmittel und das Interesse an meiner Arbeit, als auch dem Aluminiumfonds Neuhausen, aus dessen Mitteln ein Teil der Apparate angeschafft werden konnte.

Über die Registrierung von α- und H-Strahlen nach der neuen elektrischen Zählmethode.

Von **H. Greinacher** in Bern.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1927.)

Seinerzeit habe ich eine neue elektrische Zählmethode für Elementarstrahlen ausführlich beschrieben[1]. Es wurde gezeigt, daß es möglich ist, den Ionisationseffekt eines α-Partikels durch Elektronenröhren so zu verstärken, daß er galvanometrisch und akustisch leicht registriert werden kann. Der Vorteil gegenüber den bisherigen elektrischen Zählmethoden, die sich alle der Stoßionisierung als Verstärkung bedienen, besteht darin, daß man von den Störungen der selbständigen Entladungen frei wird und daß man einen der Primärionisierung entsprechenden Effekt erhält. Dies ermöglicht dann eine sichere Analyse von Strahlengemischen. Beispielsweise stört die Anwesenheit von β- und γ-Strahlen Messungen an α-Strahlen in keiner Weise.

Schon seinerzeit wurde ferner auf die Eignung der Methode zur Messung der H-Strahlen hingewiesen, da kein allzugroßer Unterschied im Ionisierungsvermögen der α- und H-Strahlen vermutet wurde. Kürzlich konnten nun Ortner und Stetter[2] berichten, daß sich H-Teilchen nach der neuen Methode akustisch und galvanometrisch nachweisen lassen. Sie finden, daß die Intensität der H-Impulse zwar deutlich schwächer als die der α-Impulse, aber doch noch von derselben Größenordnung ist. Dies ließ vermuten, daß auch die von mir beschriebene Apparatur ohne weiteres H-Teilchen nachweisen lassen würde, und veranlaßte mich dies, meine früheren Versuche, die mangels einer starken α-Strahlenquelle nicht auf H-Teilchen ausgedehnt werden konnten, in dieser Hinsicht noch zu ergänzen.

Wenn heute bereits kurz über diese Versuche berichtet wird, obschon die im hiesigen Laboratorium im Gange befindliche Untersuchung über die neue Zählmethode noch nicht abgeschlossen ist, so geschieht dies mit Rücksicht auf obengenannte Veröffentlichung. Diese könnte die Meinung erwecken, daß es zum Nachweis der H-Teilchen noch einer besonderen Verbesserung meiner Methode bzw. einer wesentlichen Empfindlichkeitssteigerung bedurft hätte. Unter anderem verwenden die genannten

---

[1] H. Greinacher, ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926.

[2] G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 70, 1926.

Autoren ein Aggregat von sieben Elektronenröhren, während ich seinerzeit mit vier auskam. Bedenkt man aber, daß, wie jetzt festgestellt ist, die H-Teilchen nur wenigemal schwächer wirken als α-Teilchen und daß ich seinerzeit die α-Teilchen an einem Zeigergalvanometer maß bzw. im Lautsprecher weithin hörbar machen konnte, so war die Anordnung zweifellos auch für H-Partikel genügend empfindlich. Daß die Verfasser für die Niederfrequenzverstärkung teilweise induktive, teilweise Widerstandskopplung anwandten, ist nicht von prinzipieller Bedeutung. Wurde doch schon in meiner früheren Arbeit auf die Selbstverständlichkeit, daß die Art der Zwischenverstärkung modifiziert werden kann, hingewiesen. Durch die angezogene Publikation von Ortner und Stetter sowohl als durch die Art, wie diese Arbeit in der Folge zitiert[1]) und auch in den Tageszeitschriften erwähnt wurde, könnte der Eindruck erweckt werden, daß die Methode zur Hörbarmachung der H-Partikel erst noch ausgearbeitet bzw. geschaffen werden mußte.

Demgegenüber sei mir die Feststellung erlaubt, daß es sich hierbei um die Anwendung der von mir beschriebenen Zählmethode mit reiner Elektronenverstärkung handelt. Dabei war meine Ausführungsform, wie auch die im folgenden mitgeteilten Versuche zeigen sollen, bei weitem genügend empfindlich zum Nachweis der H-Strahlen. Eine Komplizierung der Anordnung für den erforderlichen Verstärkungsgrad ist gar nicht notwendig. Viel wichtiger als eine weitere Verstärkung dürfte die zuverlässige Trennung von α- und H-Impulsen sein, eine Frage, die in der genannten Arbeit nicht grundlegend erörtert wird. Ich habe aber schon früher auf die Schwierigkeit hingewiesen, daß die α-Impulse auch unter gut definierten Versuchsbedingungen sehr inhomogen sind. Dies hat zur Folge, daß sich kleine α-Impulse und große H-Impulse nicht voneinander unterscheiden lassen. Die im folgenden mitgeteilten Versuche, die von Herrn cand. phil. E. Ramelet im hiesigen Institut ausgeführt sind, lassen die Verhältnisse deutlich erkennen. Auch mögen die hier erstmalig wiedergegebenen photographischen Registrierungen von α- und H-Teilchen ein Bild über die Entwicklung der neuen Methode geben.

Versuchsanordnung. Die Anordnung war im Prinzip die frühere, d. h. Eingangs- und Endlampe und die Verbindung der Zählkammer war die in meiner früheren Arbeit erwähnte. Jedoch war jetzt die Zwischenverstärkung ohne Anwendung von Transformatoren durchgeführt. Es

[1] H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 692, 1927; G. Stetter, ebenda **42**, 742, 1927.

gelang, mit reiner Widerstandskopplung die nötige Gesamtverstärkung zu erzielen. Bei Verwendung von Transformatoren hängt die Verstärkung nicht nur von der Primärionisierung der α-Teilchen, sondern auch von der Raschheit des Stromimpulses, d. h. der Spannung an der Zählkammer, ab (gemischt dynamische Methode). Bei reiner Widerstandsverstärkung aber ist anzunehmen, daß die Registrierimpulse einfach dem Ionenstrom in der Zählkammer proportional sind. Legt man daher Sättigungsspannung an die Kammer an, so gibt der Impuls ein Maß für die Ionenzahl (statische Methode). In der Tat zeigten Versuche, daß bei reiner Widerstandsverstärkung die Stromimpulse oberhalb gewisser Spannungen nicht mehr wesentlich zunehmen. Es erhellt ohne weiteres, daß auf diese Weise nicht nur eine zuverlässigere Strahlenanalyse erzielt, sondern auch die Möglichkeit eröffnet wird, quantitative Versuche über die Ionisierungsverhältnisse der Elementarstrahlen auszuführen.

Zur Registrierung der Stromimpulse wurde in den Kreis der Endlampe (Audion) ein besonders für diese Versuche konstruierter Oszillograph, der sehr geringe Trägheit besaß und daher Schnellregistrierung erlaubte, eingeschaltet. Zur Kontrolle war noch ein hochohmiges Telephon eingeschaltet. Die Knacke waren so laut, daß sie, wenigstens bei α-Strahlen, sogar ohne Lautsprecher im ganzen Versuchsraum zu hören waren. Dies ist ohne weiteres aus der Angabe verständlich, daß die Ströme zur Betätigung des Oszillographen von der Größenordnung von Milliampere waren. Auch ergab sich als Gesamtverstärkungsfaktor ein Wert von mehr als 10^9, während Ortner und Stetter (l. c.) als Verstärkung 10^8 angeben. Zur photographischen Registrierung wurde das Licht einer Punktlichtlampe unter Zwischenschaltung einer Spaltblende auf den kleinen Oszillographenspiegel konzentriert. Der Spalt wurde nun auf den in 45 cm Entfernung vom Spiegel aufgestellten Registrierapparat abgebildet. Die Vorschaltung einer Zylinderlinse, welche das Spaltbild in der Längsrichtung verkürzte, vermehrte überdies noch die Bildhelligkeit. Dies war bei der großen Registrierschnelligkeit, welche bis zur Auflösung des zeitlichen Verlaufes eines Stromimpulses gesteigert werden konnte, sehr erwünscht.

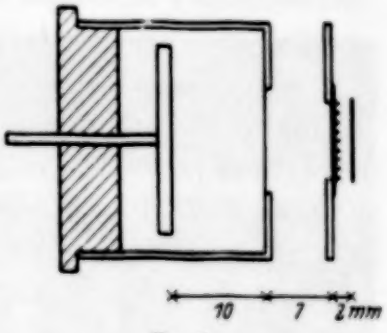


Fig. 1.

Für die in Fig. 2 wiedergegebenen Aufnahmen wurden zwei zylindrische Zählkammern von der Art der Fig. 1 verwendet. Jedoch war bei

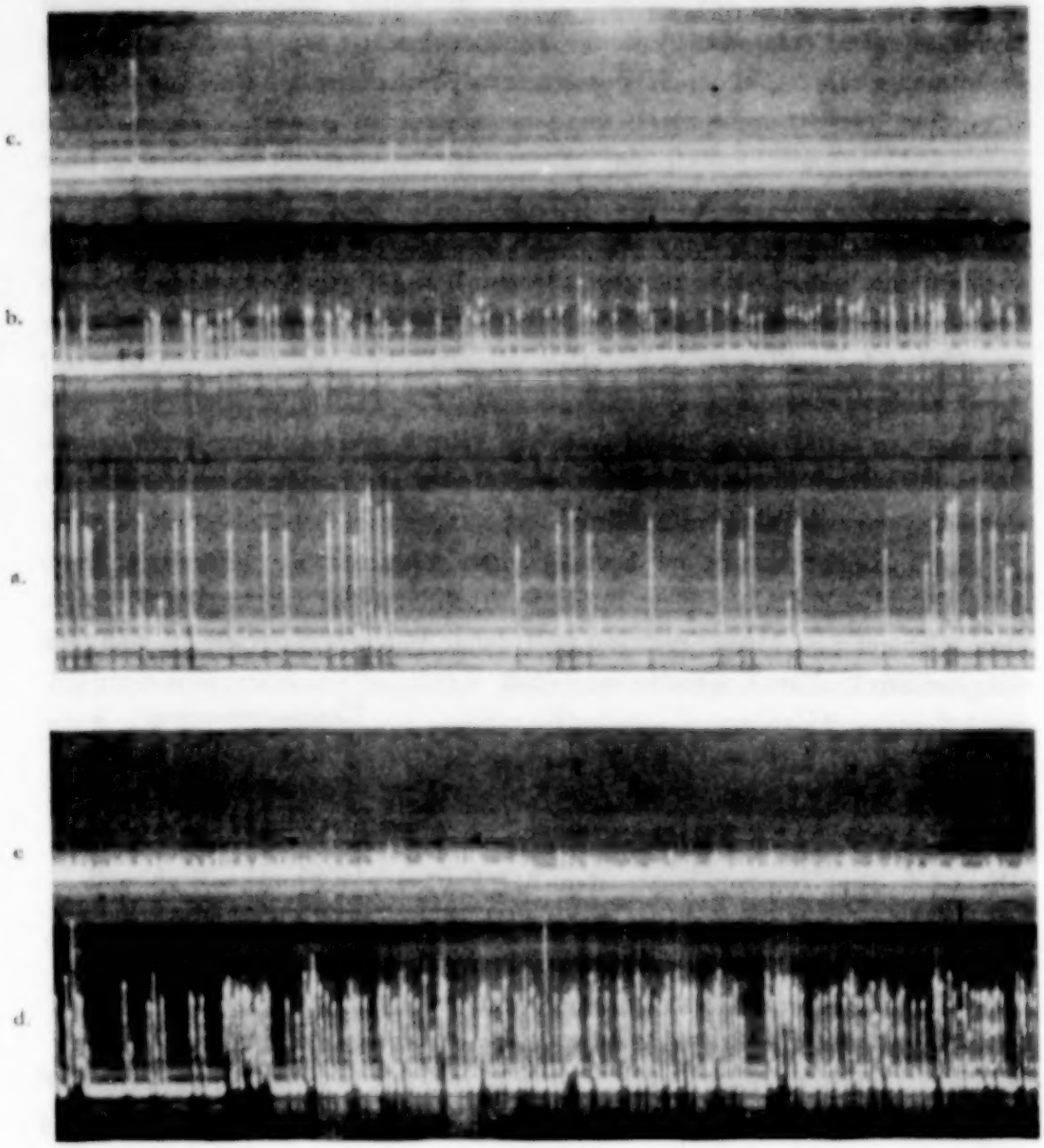


Fig. 2.

Teilchen	Ionisierungskammer			Registrierdauer
	Füllung	Spannung Volt	Elektrodenabstand mm	Sekunden
a) α-Teilchen	Luft	1000	10	27
b) H- „	„	1000	10	27
c) —	„	1000	10	27
e) α-Teilchen	„	1000	5	11
d) α- „	Wasserstoff	1000	5	11

den Aufnahmen 2 d,e eine 5 mm dicke Messingplatte aufgesetzt, die eine zentrale 0,6 mm weite Bohrung für den Strahleneintritt mit Al-Fenster von 0,007 mm Dicke besaß. Zwei seitliche metallene Rohransätze dienten dabei zur Auswechlsung des Gasinhalts in der Ionisierungskammer. Infolge der Rohrblende traten hier alle Strahlen in derselben Richtung, und zwar parallel zum elektrischen Feld ein. Bei den Aufnahmen 2 a, b, c war die Anordnung die der Fig. 1. Die Eintrittsöffnung war hier, um viele H-Partikel hereinzubekommen, sehr viel größer (11 mm). Dabei mußte allerdings auf Konstanz der Strahlenrichtung verzichtet werden.

Versuche. Es wurde die in Fig. 1 skizzierte Anordnung zur Erzeugung und Aufnahme von H-Strahlen getroffen. Vor die Ionisierungskammer wurde ein starkes Poloniumpräparat [auf Pt-Unterlage][1] gestellt. In den Strahlengang war ein Glimmerblättchen eingeschaltet, das einem Luftäquivalent von etwa der Reichweite der Poloniumstrahlen entsprach. In der mit 0,007 mm Al verschlossenen Zählkammer waren dementsprechend auch keine α-Impulse mehr nachweisbar. Wurde nun auf der dem Polonium zugewandten Seite des Glimmerblättchens eine feine Schicht Paraffin aufgeschmolzen (angedeutet durch ××××), so traten zahlreiche Registrierstöße auf (Fig. 2 b). Von den aus dem Paraffin herausgeschossenen H-Teilchen gelangten also infolge ihrer großen Reichweite ein großer Teil durch das Glimmer und Al-Fenster hindurch in die Zählkammer. Nun wurde der Kontrollversuch gemacht. Das Glimmerblättchen wurde bei sonst völlig unveränderter Anordnung umgedreht, so daß die Paraffinhaut jetzt der Zählkammer gegenüberstand. Fig. 2 c zeigt, daß jetzt, abgesehen von vereinzelten Impulsen, wie sie auch ohne Präparat in der Ionisierungskammer immer auftreten, keine Stromstöße mehr da sind. In Fig. 2 a ist noch zum Vergleich eine Registrierung von α-Teilchen wiedergegeben. Hierzu wurde dasselbe Poloniumpräparat in genau demselben Abstand von der Kammer verwendet. Jedoch war statt des Glimmerblättchens zur Aussiebung der Strahlen eine feine Rohrblende (zylindrischer Kanal von 6 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser) zwischengeschaltet.

Die Aufnahmen lassen ohne weiteres erkennen, daß die Registrierimpulse der H-Strahlen zumeist kleiner als die der α-Strahlen sind. Da die Methode in der vervollkommneten Form der reinen Widerstandsverstärkung direkt die Ionenproduktion angibt, so kann auch das Verhältnis des Ionisierungsvermögens von α- und H-Strahlen angegeben werden.

[1] Das Präparat, das zur Zeit der Aufnahmen einen Sättigungsstrom von etwa 150 elektrostatischen Einheiten ergab, verdankte ich der freundlichen Vermittlung von Herrn Prof. Stef. Meyer (Wien).

Dieses beträgt ungefähr $2^1/_2$. Im übrigen besteht keine Schwierigkeit, etwa das Ionisierungsvermögen an verschiedenen Stellen der Teilchenbahn zu bestimmen, da die Ionisierung auf 5 mm Bahnstrecke (Aufnahmen Fig. 2 d, e) zur Erzielung kräftiger Ausschläge genügt. Wenn man ferner bedenkt, daß die Aufnahmen mit dem relativ wenig empfindlichen Oszillographen gemacht werden können, so läßt sich ohne weiteres der hohe erzielte Verstärkungsgrad ermessen.

Trotzdem ist damit die Frage noch nicht gelöst, wie man Protonen- und α-Strahlen sicher voneinander unterscheiden kann. Sowohl Fig. 2 a als 2 b zeigen Intensitätsschwankungen. Dabei war, wenigstens im Falle der α-Strahlen, für wohl definierten Strahleneintritt in die Kammer gesorgt. Um ein deutlicheres Bild über die Streuung der α-Impulse zu geben, sei hier noch eine aus etwa 100 Messungen zusammengestellte Verteilungskurve wiedergegeben (Fig. 3). Es ergibt sich in Übereinstimmung mit dem schon früher mitgeteilten Befund, daß die Inhomogenität relativ groß ist. Besondere Versuche haben gezeigt, daß diese Schwankungen nicht in der Meß- bzw. Verstärkeranordnung begründet sind, sondern mit den Vorgängen in der Ionisierungskammer zusammenhängen. Es läßt sich hier an gewisse Schwankungen der Ionisation auf der Teilchenbahn denken [1]. Solche können einmal dadurch zustandekommen, daß sowohl die Zahl als der Zustand der Gasmoleküle, die ein α-Teilchen auf seiner Bahn antrifft, verschieden ist. Sie können aber auch durch die im kleinsten inhomogene Gaszusammensetzung bei Gasgemischen (Luft) mitbedingt sein.

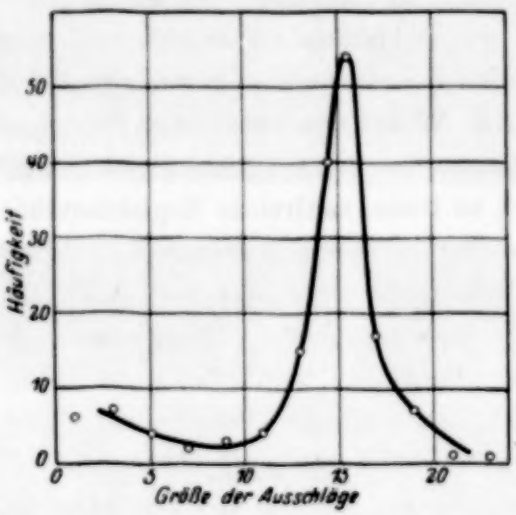


Fig. 3.

Um den letztgenannten Faktor zu eliminiren, sind Versuche mit einheitlichen Gasen im Gange. Vorläufige Versuche scheinen zu zeigen, daß in der Tat z. B. eine Sauerstoffüllung günstig auf die Homogenisierung der Ausschläge einwirkt. Im übrigen sind naturgemäß die Impulse je nach der Art der Gasfüllung verschieden groß. Dies mögen noch die

[1] Darauf deuten die Reichweiteschwankungen bei α-Strahlen (siehe z. B. I. Curie, Journ. de phys. 8, 25, 1927 und M. v. Laue und L. Meitner, ZS. f. Phys. 41, 397, 1927).

Aufnahmen Fig. 2 d, e zeigen. d zeigt die Ausschläge bei Luftfüllung und e bei Wasserstoffüllung, und zwar mit derselben Teilchenzahl, die hier zur Demonstration der hohen Registrierschnelligkeit sehr hoch gewählt ist. Das Verhältnis der Ausschläge für α-Teilchen in Luft und Wasserstoff ist sehr beträchtlich, größer als das von α-Teilchen und H-Teilchen in Luft.

Zum Schluß sei noch auf eine Eigentümlichkeit hingewiesen, die bei den oszillographischen Aufnahmen durchgängig auftrat: Auf den Registrierausschlägen beobachtet man Haltepunkte des Lichtzeigers. Dies läßt auf kleine Oszillationen schließen, die infolge des Ionisierungsstoßes auftreten und möglicherweise in einem Vibrieren des Glühdrahtes der Empfängerlampe bei der stoßweisen Ladungsänderung des Gitters ihren Ursprung haben. Jedenfalls zeigten Kontrollversuche, daß die Vibrationen nicht etwa in der Funktion des Oszillographen ihren Ursprung hatten. Im übrigen wurde auf möglichst vollkommene Erschütterungsfreiheit der Apparatur und die Vermeidung elektrischer Fremdeinflüße geachtet. Die Störungsfreiheit war unmittelbar an der Konstanz der Nullinie zu kontrollieren.

Zusammenfassung: Die neue elektrische Zählmethode mit rein elektronischer Verstärkung wird zur oszillographischen Registrierung von α- und H-Strahlen benutzt. Durch Anwendung einer Niederfrequenzverstärkung mit Widerstandskopplung ohne Transformatoren wird die Methode zu Ionisationsmessungen an Elementarstrahlen geeignet gemacht. Für das Verhältnis des Ionisierungsvermögens (Ionisierung pro cm) von α- und H-Partikeln ergibt sich ein Wert von etwa $2^1/_2$. Die Aufnahmen geben genaueren Aufschluß über die Inhomogenität der Ausschläge. Es wird versucht, die Ausschläge durch Anwendung eines einheitlichen Füllgases (O_2) in der Ionisierungskammer zu homogenisieren. H_2 kommt nicht in Betracht, da α-Teilchen in diesem Gase sehr kleine Registrierstöße ergeben.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1927.

Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen.

Von **E. H. Kennard** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 17. Juli 1927.)

Es wird die quantenmechanische Lösung einfacher Bewegungstypen (Elektron im homogenen elektrischen bzw. magnetischen Felde, Oszillator) nach der Dirac-Jordan-Heisenbergschen Methode gegeben. Das Ergebnis kann dahin formuliert werden, daß der Unterschied der Quantentheorie von der klassischen in solchen einfachen Fällen nur in der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation zwischen den Werten kanonisch konjugierter Variabeln besteht. Die Voraussetzung dafür ist, daß das „Wellenpaket" von Schrödinger im Sinne der neuen Theorie als „Wahrscheinlichkeitspaket" umgedeutet wird. Nebenbei wird die mathematische Theorie an einigen Stellen ausführlicher dargestellt.

Schon in den Arbeiten von Dirac[1] und Jordan[2] hatte die Quantenmechanik noch über die Arbeiten von Schrödinger hinaus eine tiefgehende mathematische Ausbildung gefunden. Jetzt hat Heisenberg[3] eine wichtige Ergänzung nach der anschaulichen Seite hin gegeben und die Grundbegriffe der Theorie sind in einem bald erscheinenden Artikel von Bohr noch weiter aufgeklärt. Durch diese Arbeiten scheint der Grundbau der Theorie von materiellen Systemen in ziemlich vollendeter Form dargestellt. In der vorliegenden Abhandlung wird das „Wellenpaket" von Schrödinger im Sinne der neuen Theorie als „Wahrscheinlichkeitspaket" umgedeutet und es wird an einfachen Beispielen gezeigt, wie der Übergang zur klassischen Theorie gerade durch die eventuelle Zerstreuung des Pakets vollständig aufgeklärt wird. Nebenbei sind auch einige Punkte der mathematischen Struktur etwas ausführlicher dargelegt.

Der neue Ansatz von Heisenberg ist aus der konsequenten Bestrebung entstanden, jeden Zahlwert einer dynamischen Variabeln als Ergebnis eines möglichen Experiments aufzufassen. Behauptet man z. B., ein Elektron sei zurzeit t mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit in einer gewissen Lage, so bedeutet das: eine genaue Beobachtung der Lage zu dieser Zeit, etwa mit einem γ-Strahl-Mikroskop, würde das Elektron mit jener Wahrscheinlichkeit an dieser Stelle zum Vorschein bringen. Bei

---

[1] P. Dirac, Roy. Soc. Proc. **113**, 621, 1927.
[2] P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927.
[3] W. Heisenberg, ebenda **43**, 172, 1927.

solchen Beobachtungen soll es nun prinzipiell unmöglich sein, ein kanonisches Paar von Variabeln, wie etwa Lage und Impuls, gleichzeitig mit unbegrenzter Genauigkeit zu messen; man kann immer nur Wahrscheinlichkeitskurven für ihre möglichen Werte feststellen. Die genaue Formulierung dieses Verhaltens geschieht am einfachsten mittels des von Pauli eingeführten Begriffs der „Wahrscheinlichkeitsamplitude" und der von Dirac und Jordan erweiterten Matrixtheorie. In unwesentlich abgeänderter Form kann man das zugrunde gelegte physikalische Prinzip so aussprechen:

Alles, was wir vom Zustand eines Systems unter gegebenen Umständen wissen, läßt sich in Form einer Wahrscheinlichkeitsamplitude angeben. Sei diese $M(x_1 x_2 \dots x_u)$, wo $x_1 x_2 \dots x_u$ (u = Anzahl der Freiheitsgrade des Systems) irgendwelche unabhängige und miteinander vertauschbare dynamische Größen des Systems sind; bedeutet M^* den konjugiert komplexen Wert von M, so ist $M M^* dx_1 \dots dx_u$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine genaue Messung des Wertes der Variablen zwischen x_1 und $x_1 + dx_1$, x_2 und $x_2 + dx_2 \dots$ ergeben würde. Es läßt sich dann die Wahrscheinlichkeitsamplitude für irgend eine andere Gruppe $x'_1 \dots x'_u$ von unabhängigen miteinander vertauschbaren und mit den x' dynamisch verbundenen Größen aus M gewinnen durch Multiplikation mit derjenigen Transformationsmatrix $S(x_1, \dots x_u, x'_1 \dots x'_u)$, die vom x-Schema, in welchem die x zahlenartig diagonal sind, zu dem x'-Schema transformiert, in welchem die x' zahlenartig diagonal sind; d. h.

$$M(x'_1 \dots x'_u) = \int\int M(x_1, \dots x_u)\, S(x_1, \dots x_u; x'_1 \dots x'_u)\, dx_1 \dots dx_u. \quad (1)$$

Als x oder als x' mögen z. B. die Koordinaten gewählt werden, und dabei könnten die x sich auf einen Zeitpunkt und die x' auf einen anderen beziehen; oder sie könnten Impulse sein, oder zum Teil Koordinaten und zum Teil die zu den anderen Koordinaten gehörigen Impulse, oder die Energie nebst $(u - 1)$ anderen mit der Energie vertauschbaren Größen, wie z. B. dem Impulsmoment, usw.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude kann als komplexes Wahrscheinlichkeitspaket betrachtet werden, welches eine bestimmte Ausdehnung hat und sich mit der Zeit bewegt; oder aber wir können die daraus folgende Wahrscheinlichkeitsverteilung als reelles Wahrscheinlichkeitspaket auffassen. Letzteres ist dem Schrödingerschen Wellenpaket sehr nahe verwandt, wie unten erläutert ist. Auf die physikalische Bedeutung der Wahrscheinlichkeit selbst kommen wir auch unten bei Be-

sprechung des „Unbestimmtheitsgesetzes“ [Gleichung (27)] zurück. Zunächst wollen wir aber die nötigen Hilfsmittel der Transformationstheorie kurz anführen.

1. Die erweiterte Matrixtheorie.

Für die meisten Einzelheiten der mathematischen Struktur verweisen wir auf die grundlegenden Abhandlungen von Dirac und Jordan (l. c.); hier wollen wir nur die Theorie an einigen Punkten etwas ausführlicher ausbauen, die die hier in Betracht kommende Anwendung betreffen.

Wir werden mit Matrizen arbeiten müssen, in welchen die „die Zeilen und Kolonnen numerierenden Variablen“ verschieden sind und eventuell auch gänzlich oder zum Teil nur diskreter Werte fähig sind. In diesem erweiterten Sinne unterscheidet sich eine Matrix nur wenig von einer gewöhnlichen Funktion zweier Veränderlicher (oder mehrerer Paare von Veränderlichen). Nach meiner Erfahrung hat man eine viel übersichtlichere Schreibweise, wenn man denselben Buchstaben für die eine gegebene Variable in allen Schemata darstellende Matrix gebraucht und die unabhängigen Variablen dann nötigenfalls durch angehängte Buchstaben angibt. Wir bezeichnen also die Matrix $\boldsymbol{S}$, deren „horizontale und vertikale Variablen“ x und y sind, unter Umständen mit $\boldsymbol{S}_{xy}$, und ein Element davon, als gewöhnliche Funktion von x und y betrachtet, mit $(\boldsymbol{S})(x, y)$ oder $S(x, y)$ oder auch, falls x für beide Variablen steht, mit $(\boldsymbol{S})(x', x'')$ oder $S(x', x'')$. Dann ist in zwei Dimensionen:

$$\begin{aligned}&(\boldsymbol{S}_{x_1, x_2;\, y_1 y_2}\, \boldsymbol{T}_{y_1 y_2;\, z_1 z_2})(x_1, x_2;\, z_1 z_2)\\ &= \int\int S(x_1, x_2;\, y_1, y_2)\, dy_1\, dy_2\, T(y_1, y_2;\, z_1, z_2),\end{aligned} \tag{2}$$

wo die Integration über das ganze zulässige Gebiet von y_1, y_2 zu erstrecken und über Teilgebiete, wo diese Variablen nur diskreter Werte fähig sind, durch eine Summe zu ersetzen ist.

Um nun auch im kontinuierlichen Falle diagonale Matrizen zu haben, führt Dirac ein Symbol $\delta(x)$ ein, für welches alle Relationen mit anderen Symbolen gelten sollen, die beim Grenzübergang für eine Funktion $\Phi(x)$ gelten, welche dem Werte 0 für alle $x \neq 0$ zustrebt, während stetig (oder wenigstens beim Grenzübergang) $\int \Phi(x)\, dx = 1$ ist. Die Gestalt von $\Phi(x)$ ist dabei innerhalb weiter Grenzen (bei nicht allzu großer Unstetigkeit usw.) ganz willkürlich. Auf ähnliche Weise entsteht $\delta'(x)$ aus

der ersten Ableitung einer solchen $\Phi(x)$. Durch nähere Betrachtung des genannten Grenzüberganges stellt man folgende Gleichungen fest:

$$\delta(-x) = \delta(x), \tag{3 a}$$

$$\delta'(-x) = -\delta'(x), \tag{3 b}$$

$$x\delta'(x) = -\delta(x), \tag{3 c}$$

$$\int f(x)\,\delta(a-x)\,dx = f(a), \tag{4 a}$$

$$\int f(x)\,\delta'(a-x)\,dx = f'(a), \tag{4 b}$$

in welchen für f auch eventuell δ oder δ' stehen kann.

Manchmal gilt es, eine Gleichung wie $g(x, y) = \delta(x-y)$ zu beweisen. In einem solchen Falle ist der linksstehende Ausdruck stets mathematisch sinnlos (z. B. ein divergentes Integral), und die Gleichung besagt etwa folgendes: wenn eine kleine Abänderung der Funktion $g(x, y)$ so vorgenommen wird, daß der Ausdruck einen Wert erhält, und $g(x, y)$ dann ihrer ursprünglichen Form zustrebt, so nähert sich der Wert des Ausdrucks dem Grenzwert 0, falls $x \neq y$, während $\int g(x, y)\,dx$ und $\int g(x, y)\,dy$ den Wert 1 besitzen oder doch wenigstens in der Grenze annehmen. Ähnlich heißt $g(x, y) = \delta'(x-y)$: wenn g auf diese Weise abgeändert wird, so wird sie zu der Ableitung einer Funktion der eben beschriebenen Art.

Diese Eigenschaften müssen von der Art der Einführung des Parameters unabhängig sein, was in den tatsächlich vorkommenden Fällen ohne Beweis genügend einleuchtet.

Die Einheitsmatrix heißt dann in einem (x, x) Schema:

$$(\mathbf{1}_{xx})(x', x'') = \delta(x'-x''); \tag{5}$$

denn, wenn $\mathbf{S}$ irgend eine Matrix in diesem Schema ist, so ist nach (3 a) und (4 a):

$$(\mathbf{S1})(x', x'') = \int S(x', x)\,dx\,\delta(x-x'') = S(x', x''),$$

oder $\mathbf{S1} = \mathbf{S}$. In u Dimensionen ist

$$(\mathbf{1})(x_1', x_2', \ldots x_u'; x_1'', x_2'', \ldots x_u'') = \delta(x_1'-x_2')\,\delta(x_2'-x_2'')\ldots\delta(x_u'-x_u''), \tag{6}$$

und für eine Diagonalmatrix $\mathbf{T}$ gilt:

$$\begin{aligned} T(x_1', \ldots x_u'; x_1'', \ldots x_u'') &= T(x_1', \ldots x_u')\,\delta(x_1'-x_1'')\ldots\delta(x_u'-x_u'') \\ &= T(x_1'', \ldots x_u'')\,\delta(x_1'-x_1'')\ldots\delta(x_u'-x_u''), \end{aligned} \tag{7}$$

wo das zweite und dritte T eine und dieselbe gewöhnliche Funktion der u Variablen darstellt.

Die beiden definierenden Gleichungen für die Reziproke einer Matrix in einem „gemischten“ Schema sehen verschieden aus, z. B.:

$$S_{xy} S_{yx}^{-1} = 1_{xx}, \quad S_{yx}^{-1} S_{xy} = 1_{yy} \tag{8}$$

Trotzdem werden wir beweisen, daß, wie im diskreten Falle, die eine dieser Gleichungen die andere mit sich zieht, wenn das Funktionensystem der S_{xy} vollständig ist; bei der „Normierung“ braucht man also nur dafür zu sorgen, daß die eine Gleichung befriedigt ist.

Sei $S_1(x, y)$ die Bezeichnung für $S(x, y)$, wenn es durch Einführung eines kleinen Parameters α so abgeändert wird, daß folgende Integrale konvergieren; dann besagt die erste von Gleichung (8), da stets $S^{-1}(y, x) = S^*(x, y)$ sein muß:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{\alpha=0} \int\int S_1(x', y)\, S_1^*(x'', y)\, dx''\, dy = 1; \\ &\lim_{\alpha=0} \int S_1(x', y)\, S_1^*(x'', y)\, dy = 0, \quad x' \neq x''. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Betrachten wir nun die Integralgleichung

$$J_1(y'') = \int \varphi(x)\, S_1^*(x, y'')\, dx, \tag{10}$$

wo $J_1(y'')$ als willkürliche Funktion und $\varphi(x)$ als die Lösung der Gleichung aufzufassen sind. Dann ist

$$\int J_1(y')\, S_1(x, y')\, dy' = \int\int \varphi(x')\, S_1(x, y')\, S_1^*(x', y')\, dx'\, dy'. \tag{11}$$

Führen wir hier rechter Hand die Integration nach y' aus und lassen wir alsdann α gegen Null gehen, so konvergiert nach (9) die so gewonnene Funktion von x' gegen Null für $x' \neq x$; also leuchtet es nach (9) ein, daß

$$\lim_{\alpha=0} \int\int \varphi(x')\, S_1(x, y')\, S_1^*(x', y')\, dx'\, dy' = \varphi(x).$$

Jetzt setzten wir den so aus (11) gewonnenen Ausdruck für $\varphi(x)$ in (10) ein und erhalten:

$$\lim_{\alpha=0} J_1(y'') = \lim_{\alpha=0} \int\int J_1(y')\, S_1(x, y')\, S_1^*(x, y'')\, dx\, dy'.$$

Da nun $J_1(y)$ willkürlich ist, so sieht man leicht, daß diese Gleichung nur dann bestehen kann, wenn

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{\alpha=0} \int\int S_1(x, y')\, S_1^*(x, y'')\, dx\, dy' = 1; \\ &\lim_{\alpha=0} \int S_1(x, y')\, S_1^*(x, y'')\, dx = 0, \quad y' \neq y'', \end{aligned}\right.$$

was gleichbedeutend ist mit der zweiten von den Gleichungen (8).

Weiter brauchen wir eine Matrix, die zu einer gegebenen Diagonalmatrix kanonisch konjugiert sei. Im gewöhnlichen Sinne kann nun eine solche Matrix überhaupt nicht existieren.

Im diskreten Falle bedarf diese Behauptung kaum eines Beweises. Im kontinuierlichen Falle brauchen wir nur zu beweisen, daß, wenn $\boldsymbol{A}$ eine diagonale und $\boldsymbol{B}$ irgend eine andere Matrix ist, so ist

$$(\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA})(x'x') = 0.$$

Ist nun $\boldsymbol{B}$ nicht diagonal, so ist

$$(\boldsymbol{AB})(x'x') = \int A(x')\,\delta(x'-x)\,dx\,B(x,x') = A(x')\,B(x',x');$$

und Vertauschung von $\boldsymbol{A}$ und $\boldsymbol{B}$ ändert an diesem Ergebnis nichts. Ist dagegen auch $\boldsymbol{B}$ diagonal, so ist [nach (4 a) mit δ für f]:

$$(\boldsymbol{AB})(x',x'') = \int A(x')\,\delta(x'-x)\,dx\,B(x'')\,\delta(x-x'') = A(x')\,B(x'')\,\delta(x'-x''),$$

$$(\boldsymbol{BA})(x',x'') = \int B(x')\,\delta(x'-x)\,dx\,A(x'')\,\delta(x-x'') = B(x')\,A(x'')\,\delta(x'-x'').$$

Die rechtsstehenden Ausdrücke sind aber gleichwertig; denn sie verschwinden beide für $x' \neq x''$, und man hat z. B. für irgend eine $f(x)$ nach (4 a):

$$\int f(x')\,A(x')\,B(x'')\,\delta(x'-x'')\,dx'$$
$$= \int f(x')\,B(x')\,A(x'')\,\delta(x'-x'')\,dx' = f(x'')\,A(x'')\,B(x'').$$

Die kanonisch konjugierte Matrix kann also nur symbolisch sein. Im Schema, wo die Koordinaten $q_1, \ldots q_u$ folgende Gestalt haben:

$$q_r(q_1', \ldots q_u';\ q_1'', \ldots q_u'') = q_r'\,\delta(q_1'-q_1'')\ldots$$
$$= q_r''\,\delta(q_1'-q_1'')\ldots\delta(q_u'-q_u''), \tag{12}$$

hat Dirac gezeigt, daß die Matrix $\boldsymbol{p_r}$:

$$p_r(q_1'\ldots;\ q_1''\ldots) = \varepsilon\,\delta(q_1'-q_1'')\ldots\delta(q_{r-1}'-q_{r-1}'')\,\delta'(q_r'-q_r'')$$
$$\delta(q_{r+1}'-q_{r+1}'')\ldots\delta(q_u'-q_u''), \tag{13}$$

wo $\varepsilon = h/2\pi i$ ist, zu $\boldsymbol{q_r}$ kanonisch konjugiert ist. Den Beweis kann man sehr einfach geben, z. B. in einer Dimension:

$$(\boldsymbol{pq}-\boldsymbol{qp})(q',q'') = \varepsilon\int\delta'(q'-q)\,dq\,q''\,\delta(q-q'') - \varepsilon\int q'\,\delta(q'-q)\,dq\,\delta'(q-q'')$$
$$= \varepsilon(q''-q')\,\delta'(q'-q'') = \varepsilon\,\delta(q'-q'') = \varepsilon(\boldsymbol{1}_{qq})(q',q''),$$

nach (4 a) mit $f = \delta'$ und (3 c). In (12) und (13) können auch die Impulse p und die Koordinaten q bei gleichzeitiger Umkehr des Vorzeichens von ε umgetauscht werden. Matrizen, in denen nebst Zahlen

höchstens das Symbol δ vorkommt, wollen wir zahlenartig nennen, Matrizen wie $\boldsymbol{p}_r$ oben, die doch auch diagonal sind, symbolisch diagonal.

Bei Anwendungen der Theorie muß man nun sehr oft von einem Schema, in welchem gewisse Variablen zahlenartig diagonal sind, zu einem neuen übergehen, in welchem andere Variabeln diese Eigenschaft besitzen. Für die Auffindung der nötigen Transformationsmatrix haben Dirac und Jordan eine allgemeine Methode gefunden.

Nehmen wir z. B. an, wir haben ein Schema vor uns, in welchem die (einzige) Koordinate x als Matrix zahlenartig diagonal ist und der zugehörige Impuls ξ die einfache Gestalt (13) besitzt, und wir wollen zu einem neuen Schema übergehen, in welchem eine Variable z, als Funktion $z(\xi, x)$ gegeben, zahlenartig diagonal ist. Sei $S(x, n)$ die nötige Transformationsmatrix, wo n irgend eine Funktion von z (eventuell die „Quantenzahl") bedeutet, die wir als unabhängige Variable benutzen wollen. Dann beweisen jene Autoren folgende Differentialgleichung für S [z. B. Gleichung (11) bei Dirac]:

$$z\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial x},\ x\right) S(x, n) = z(n)\, S(x, n). \tag{14}$$

Der Differentialoperator ist hier in der üblichen Weise aus $z(\xi, x)$ durch Ersetzen von ξ durch $\varepsilon \partial/\partial x$ zu bilden.

Die Lösungen dieser Gleichungen müssen dann so normalisiert werden, daß

$$\boldsymbol{S}_{xn} \boldsymbol{S}^{-1}_{nx} = \boldsymbol{1}_{xx}, \quad \boldsymbol{S}^{-1}_{nx} \boldsymbol{S}_{xn} = \boldsymbol{1}_{nn}, \quad S^{-1}(n, x) = S^*(x, n). \tag{15}$$

Für den diskreten Fall kann man es mit Jordan einfach so auffassen, daß die Normierungskonstante für unzulässige Werte von n einfach Null ist; so gewinnt man einen konsequenten Grund für die Weglassung dieser Werte bei der Berechnung von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Es ist merkwürdig, daß die Form des Auftretens von der neuen Variable n durch die Normierung nur zum Teil bestimmt wird, doch so, daß keine Willkürlichkeit in der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die neue Variable übrig bleibt. Um diesen Umstand klar zutage treten zu lassen, wollen wir zeigen, daß die Matrizen innerhalb des n-Schemas noch weiter transformiert werden können, ohne daß die diagonale Gestalt von $\boldsymbol{z}$ oder die Normiertheit von S verloren geht; mit Rücksicht auf andere Anwendungen, wollen wir den Beweis dafür von einem etwas allgemeineren Standpunkt führen.

Soll die Transformation $\mathfrak{T}_{nn}$ die zahlenartig diagonale Matrix $\mathfrak{z}_1$ in eine andere solche $\mathfrak{z}_2$ überführen, so gilt:

$$\mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{z}_1\mathfrak{T} = \mathfrak{z}_2, \quad \mathfrak{z}_1\mathfrak{T} = \mathfrak{T}\mathfrak{z}_2, \tag{16}$$

oder

$$\int z_1(n')\,\delta(n'-n)\,dn\,T(n,n'') = \int T(n',n)\,dn\,z_2(n'')\,\delta(n-n''),$$

$$z_1(n')\,T(n',n'') = z_2(n'')\,T(n',n''),$$

nach (4 a). Da $T(n'',n') = T^*(n',n'')$, $z(n) = z^*(n)$, so ergibt sich auch durch Umtauschung von n' und n'' und Übergang zum konjugierten Wert:

$$z_1(n'')\,T(n',n'') = z_2(n')\,T(n',n'').$$

Nun wollen wir noch fordern, daß z_1 und z_2 in derselben Richtung mit n wachsen. Dann ergibt sich: $T(n',n'') = 0$ für $n' \neq n''$, also $T(n',n'') = T(n')\,\delta(n'-n'')$. Die Forderungen

$$\mathfrak{T}\mathfrak{T}^{-1} = 1, \quad T^{-1}(n'',n') = T^*(n',n'')$$

liefern nun:

$$\int T(n')\,\delta(n'-n)\,dn\,T^*(n'')\,\delta(n-n'')$$
$$= T(n')\,T^*(n'')\,\delta(n'-n'') = \delta(n'-n''),$$

oder, durch Integration nach n'', $T(n')\,T^*(n') = 1$, woraus folgt:

$$T(n',n'') = e^{i\varphi(n')}\,\delta(n'-n'') = e^{i\varphi(n'')}\,\delta(n'-n''), \tag{17}$$

wo $\varphi(n)$ reell aber sonst willkürlich ist [1].

Nachträglich bestätigt man nun leicht, daß die Transformation

$$\mathfrak{S}_{1xn} = \mathfrak{S}_{xn}\mathfrak{T}_{nn}$$

oder

$$S_1(x,n) = e^{i\varphi(n)}\,S(x,n) \tag{18}$$

ebensogut wie $\mathfrak{S}_{xn}$ die Matrix $\mathfrak{z}_{nn}$ zahlenartig diagonal macht. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude fällt anders aus, denn

$$M_1(n) = \int M(x)\,S_1(x,n)\,dx = e^{i\varphi(n)}\int M(x)\,S(x,n)\,dx = e^{i\varphi(n)}\,M(n), \tag{19}$$

aber die Wahrscheinlichkeit selber bleibt ungeändert, da

$$M_1(n)\,M_1^*(n) = M(n)\,M^*(n).$$

Diese Willkür in S betrifft vielmehr die Gestalt von $\boldsymbol{\zeta}$, der zu $\mathfrak{z}$ kanonisch konjugierten Variable, im neuen Schema. Sei $\boldsymbol{\zeta}$ als $\boldsymbol{\zeta}(\xi, \mathfrak{x})$ bekannt, und setzen wir der Einfachheit halber $n = z$. Dann findet man, daß $\boldsymbol{\zeta}$ aus der Formel $\boldsymbol{\zeta}_{zz} = \mathfrak{S}_{zx}^{-1}\boldsymbol{\zeta}_{xx}\mathfrak{S}_{xz}$ berechnet im allgemeinen die Gestalt (13)

[1] Vgl. Born, Heisenberg, Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 578, 1926.

nicht besitzt (diese Unbestimmtheit der konjugierten Variable wird übrigens von Dirac und Jordan erörtert). Wollen wir nun noch verlangen, daß $\boldsymbol{\zeta}_{zz}$ doch diese Gestalt im neuen Schema haben soll, so können wir die umgekehrte Transformation vom z- zum x-Schema auf eine genau entsprechende Weise behandeln. Die Matrix dazu ist natürlich $\boldsymbol{S}_{zx}^{-1}$ und wir haben für sie

$$x\left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial z}, z\right) S^{-1}(z, x) = x S^{-1}(z, x), \tag{20}$$

wo $x(\xi, z)$ den Ausdruck für x als Funktion von ξ, z bedeutet, oder, da $S^{-1}(z, x) = S^*(x, z)$,

$$x\left(-\varepsilon\frac{\partial}{\partial z}, z\right) S(x, z) = x S(x, z). \tag{21}$$

(14) mit $u = z$ und (21) bestimmen dann $S(x, z)$ bis auf eine von x und z (oder u) unabhängige Konstante.

Die Befriedigung von (21) sowohl wie (14) ist wohl für Wahrscheinlichkeitsberechnungen entbehrlich; sie führt aber einen engen Anschluß an die Schrödingerschen Wellenpakete herbei, wie unten an einem Beispiel (Elektron in elektrischem Felde) erläutert wird.

Für ein System von mehreren Dimensionen erhält man ganz entsprechende Resultate. Hier ist $\boldsymbol{z} = z(\boldsymbol{p}_1, \ldots \boldsymbol{p}_u; \boldsymbol{q}_1, \ldots \boldsymbol{q}_u)$ und (14) und (21) werden zu partiellen Differentialgleichungen für S.

Von den u Variablen q ausgehend, würde man naturgemäß erwarten, gleichzeitig u neue Variable im neuen Schema diagonal machen zu können, was ja die gleichzeitige Lösung von u partiellen Differentialgleichungen für S benötigt. Im allgemeinen besitzt nun bekanntlich ein solches System von Gleichungen keine gemeinsame Lösung; aber hier unterliegen die Gleichungen noch der Bedingung, daß als neue Variablen nur untereinander vertauschbare Größen gewählt werden dürfen. In der Tat beweißt man sehr leicht, daß, wenn ein System von partiellen Differentialgleichungen vom Typus (14) eine gemeinsame Lösung besitzt, die linksstehenden Operatoren stets miteinander vertauschbar sind; wenn diese Operatoren in p und q, d h. $\frac{\partial}{\partial q}$ und q linear sind, zeigt weiter eine einfache Rechnung, daß diese Bedingung für das Bestehen einer gemeinsamen Lösung auch hinreichend ist. Für zwei unabhängige Variable hat man z. B. aus

$$f\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, x, y\right) S(x, y) = a S(x, y), \quad g\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, x, y\right) S(x, y) = b S(x, y),$$

die Gleichungen $gfS = agS = abS$, $fgS = bfS = baS = abS$, also $gfS = fgS$, welches die Vertauschbarkeit von f und g beweist. Dann haben wir:

$$\left.\begin{aligned} fS &= \left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \beta_1\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_1 x + \delta_1 y + \varepsilon_1\right)S = aS, \\ gS &= \left(\alpha_2\frac{\partial}{\partial x} + \beta_2\frac{\partial}{\partial y} + \gamma_2 x + \delta_2 y + \varepsilon_2\right)S = bS, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und

$$fg = \alpha_1\gamma_2\frac{\partial}{\partial x}x + \alpha_2\gamma_1 x\frac{\partial}{\partial x} + \beta_1\delta_2\frac{\partial}{\partial y}y + \beta_2\delta_1 y\frac{\partial}{\partial y} + \cdots,$$

$$gf = \alpha_2\gamma_1\frac{\partial}{\partial x}x + \alpha_1\gamma_2 x\frac{\partial}{\partial x} + \beta_2\delta_1\frac{\partial}{\partial y}y + \beta_1\delta_2 y\frac{\partial}{\partial y} + \cdots,$$

also

$$(fg - gf) = \alpha_1\gamma_2 - \alpha_2\gamma_1 + \beta_1\delta_2 - \beta_2\delta_1.$$

Nun ist aber nach (22):

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{D}(\beta_1\delta_2 - \beta_2\delta_1)y + \cdots, \quad \frac{\partial S}{\partial y} = -\frac{1}{D}(\alpha_1\gamma_2 - \alpha_2\gamma_1)x + \cdots$$

Ist also $fg - gf = 0$, so ist auch

$$\frac{\partial^2 S}{\partial y\,\partial x} = \frac{\partial^2 S}{\partial x\,\partial y},$$

und eine gemeinsame Lösung existiert.

Man möchte vermuten, daß die Bedingung auch im allgemeinen hinreicht.

2. Die Transformation $S(q, p)$.

Um zur Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation zu gelangen, fassen wir jetzt die Transformation von Koordinaten zu Impulsen ins Auge. Es wird genügen, den eindimensionalen Fall zu behandeln, aber diesen werden wir ziemlich ausführlich auseinandersetzen als einfaches Beispiel der Transformationstheorie.

Indem wir in (14) $x = q$, $z = \eta = \xi = p$ setzen, erhalten wir:

$$\varepsilon\frac{\partial}{\partial q}S(q, p) = pS(q, p); \quad S(q, p) = Ce^{\frac{pq}{\varepsilon}}. \tag{23 a, b}$$

So ist $\int S(q, p)\,S^*(q, p)\,dp$ divergent, wie es sein muß. Wir schreiben also

$$S = \lim_{\alpha = 0} Ce^{-\frac{\alpha^2}{2}p^2 + \frac{pq}{\varepsilon}};$$

dann ist[1]

$$(\boldsymbol{S}_{qp}\boldsymbol{S}^{-1}_{pq})(q', q'') = \int S(q', p)\, S^*(q'', p)\, dp$$

$$= \lim_{\alpha = 0} C C^* \int dp\, e^{-\alpha^2 p^2 + \frac{1}{\varepsilon}(q'-q'')p} = \lim . C C^* \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} exp\left[\frac{(q'-q'')^2}{4\alpha^2\varepsilon^2}\right].$$

Da $\varepsilon^2 = -h^2/4\pi^2$, so verschwindet dieser Ausdruck für $\alpha = 0$, außer, wenn $q' = q''$. Übrigens ist

$$\lim_{\alpha = 0} C C^* \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \int dp'\, exp\left[\frac{(q'-q'')^2}{4\alpha^2\varepsilon^2}\right] = h C C^*;$$

dasselbe folgt aus Integration nach q''. Die Lösung wird also nach p normiert sein, wenn wir $h C C^* = 1$ setzen, oder

$$S(q, p) = \frac{1}{\sqrt{h}} e^{\frac{pq}{\varepsilon} + i\lambda}, \tag{24}$$

wo λ eine willkürliche reelle Zahl ist. Man bestätigt leicht, daß die Lösung auch nach q normiert ist, d. h. $\boldsymbol{S}^{-1}_{pq}\boldsymbol{S}_{qp} = \boldsymbol{1}_{pp'}$ Der Wert der Normierungskonstante findet sich bei Jordan und Heisenberg nicht.

Neben der in (24) angegebenen $S(q, p)$ ist auch

$$S_1(q, p) = C e^{\frac{pq}{\varepsilon} + i\varphi(p)},$$

wo $\varphi(p)$ irgend eine reelle Funktion bedeutet, eine Lösung von (23a), und zwar wird sie durch denselben Wert von C normiert. Wenn wir aber noch fordern, daß S auch der umgekehrten Gleichung genüge, nämlich (21) mit $-\varepsilon$ für ε (weil wir von einem Impuls zu einer Koordinate übergehen) oder

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial p} S(q, p) = q\, S(q, p),$$

dann muß $\varphi(p) =$ Konstante sein.

Um ein weiteres Beispiel für die Handhabung der δ-Symbole anzugeben, wollen wir noch bestätigen, daß unser $\boldsymbol{S}$ in der Tat $\boldsymbol{q}$ in eine zahlenartig und $\boldsymbol{p}$ in eine symbolisch diagonale Matrix überführt. Wir haben:

$$q_{qq}(q', q'') = q'\delta(q'-q''), \quad p_{qq}(q', q'') = \varepsilon\delta'(q'-q''),$$

$$\boldsymbol{p}_{pp} = \boldsymbol{S}^{-1}_{pq}\boldsymbol{p}_{qq}\boldsymbol{S}_{qp}, \quad \boldsymbol{q}_{pp} = \boldsymbol{S}^{-1}_{pq}\boldsymbol{q}_{qq}\boldsymbol{S}_{qp}, \quad S^{-1}(p, q) = S^*(q, p),$$

---

[1] Man bedient sich der Formel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(a+ib)x^2} dx = \sqrt{\pi/(a+ib)},$$

falls a und b reell sind und $a > 0$ ist. Bei Integrationen nach q und p sind die Grenzen im allgemeinen $-\infty$ und $+\infty$.

also, nach (13) und (4 b):

$$p(p', p'') = \lim_{\alpha=0} C C^* \iint e^{-\frac{\alpha^2}{2} q_1^2 - \frac{p' q_1}{\varepsilon}} d q_1 \cdot \varepsilon \delta'(q_1 - q_2) d q_2 e^{-\frac{\alpha^2}{2} q_2^2 + \frac{p'' q_2}{\varepsilon}}$$

$$= \lim \frac{1}{h} \int (-\alpha^2 \varepsilon q_1 + p'') e^{-\alpha^2 q_1^2 + \frac{p''-p'}{\varepsilon} q_1} d q_1$$

$$= \lim \frac{(p' + p'') \sqrt{\pi}}{2 \alpha h} e^{\frac{(p'-p'')^2}{4 \alpha^2 \varepsilon^2}}.$$

Dieses verschwindet für $p' \neq p''$. Es ist auch

$$\int p(p', p'') d p' = \lim \frac{\sqrt{\pi}}{2 \alpha h} \int (p' + p'') e^{\frac{(p'-p'')^2}{4 \alpha^2 \varepsilon^2}} d p' = p'',$$

$$\int p(p', p'') d p'' = p'.$$

Also ist

$$\mathfrak{p}(p', p'') = p'' \delta(p' - p'') = p' \delta(p' - p''),$$

was den zahlenartig diagonalen Charakter von $\mathfrak{p}$ bestätigt. Weiter ist

$$q(p', p'') = \lim_{\alpha=0} C C^* \iint e^{-\frac{\alpha^2}{2} q_1^2 - \frac{p' q}{\varepsilon}} d q_1 \cdot q_1 \delta(q_1 - q_2) d q_2 e^{-\frac{\alpha^2}{2} q_2^2 + \frac{p'' q_2}{\varepsilon}}$$

$$= \lim \frac{1}{h} \int q_1 e^{-\alpha^2 q_1^2 + \frac{p''-p'}{\varepsilon} q_1} d q_1 = \lim \sqrt{\pi} \frac{p'' - p'}{2 \alpha^3 \varepsilon h} e^{\frac{(p''-p')^2}{4 \alpha^2 \varepsilon^2}}$$

$$= -\varepsilon \lim_{\alpha=0} \frac{d}{d(p' - p'')} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha h} e^{\frac{(p'-p'')^2}{4 \alpha^2 \varepsilon^2}} \right].$$

Dieses verschwindet wieder für $p' \neq p''$; auch ist das Integral des eingeklammerten Ausdrucks nach p' oder p'' gleich Eins. Also gilt:

$$q(p', p'') = -\varepsilon \delta'(p' - p''),$$

wie verlangt. Wir könnten auch weitergehen und (4 b) bestätigen, nach dem $\int f(p'') q(p', p'') d p'' = -\varepsilon f'(p')$ für jede $f(p)$ sein soll.

Das Unbestimmtheitsgesetz. Jetzt wenden wir uns zu dem eigentlichen Kern der neuen Theorie.

Sei $M(q)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude für q und q_i das durch

$$q_i^2 = 2 \int (q - q_m)^2 M(q) M^*(q) d q \tag{25}$$

definierte Präzisionsmaß oder Unbestimmtheitsmaß; wo $q_m = \int q M M^* d q$ ist. Dann ist für p nach (24):

$$M(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int M(q) e^{\frac{p q}{\varepsilon i}} d q. \tag{26}$$

Zunächst betrachten wir die Gaußsche Verteilung, um die Rolle des imaginären Teiles der Amplitude zu erläutern. Sei

$$M(q) = C_0 e^{-\frac{(q-q_m)^2}{2q_i^2} + i[b^2(q-q_m)^2 + c(q-q_m)]}.$$

Dann ist nach (26)

$$M(p) = C_1 e^{-\frac{(p-p_m)^2}{2p_i^2} + i[b_1^2(p-p_m)^2 + c_1(p-p_m) + d]},$$

$$p_m = -\frac{h}{2\pi}c, \quad \frac{1}{b_1^2} = \frac{\pi^2}{h^2}\left[\frac{4q_i^4}{b^2} + b^2\right], \quad c_1 = \frac{2\pi}{h}q_m, \quad d = \frac{2\pi}{h}p_m q_m,$$

$$p_i^2 q_i^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} + \frac{h^2}{\pi^2}b^2 q_i^4.$$

Wir bemerken, daß der Koeffizient c des linearen Gliedes dem Mittelwert p_m entspricht. Dagegen hängt der Koeffizient b des quadratischen imaginären Gliedes mit dem Produkt $p_i q_i$ zusammen; für $b = 0$ hat $p_i q_i$ den von Heisenberg hervorgehobenen Minimalwert $h/2\pi$.

Man kann allgemein feststellen, daß von allen Funktionen $M(q)$ die Gaußsche Verteilung mit $b = 0$ den kleinsten Wert für das Produkt $p_i q_i$ liefert. Wir haben

$$p_i^2 = 2\overline{(p-p_m)^2} = 2[\overline{p^2} - 2\overline{p\,p_m} + p_m^2] = 2(\overline{p^2} - p_m^2),$$

$$\overline{p^2} = \int p^2 M(p) M^*(p)\, dp,$$

also nach (26)

$$p_i^2 + 2p_m^2 = \frac{2}{h}\iiint p^2 M(q_1) M^*(q_2) e^{\frac{p}{\varepsilon}(q_1-q_2)}\, dq_1\, dq_2\, dp$$

$$= -\frac{2\varepsilon^2}{h}\lim_{\alpha=0}\iiint M'(q_1) M'^*(q_2) e^{-\alpha^2 p^2 + \frac{p}{\varepsilon}(q_1-q_2)}\, dq_1\, dq_2\, dp$$

$$= \frac{h}{2\pi^2}\lim_{\alpha=0}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}\iint M'(q_1) M'^*(q_2) e^{\frac{(q_1-q_2)^2}{4\alpha^2\varepsilon^2}}\, dq_1\, dq_2,$$

$$p_i^2 + 2p_m^2 = \frac{h^2}{2\pi^2}\int M'(q_1) M'^*(q_1)\, dq_1,$$

weil bei $\alpha = 0$ der Integrand doch schließlich nur für kleines $(q_1 - q_2)$ merklich von Null abweicht. Auf ähnlichem Wege findet man:

$$p_m = \int p M(p) M^*(p)\, dp$$

$$= \frac{ih}{2\pi}\int M'(q) M^*(q)\, dq = -\frac{ih}{2\pi}\int M(q) M'^*(q)\, dq,$$

$$2p_m = \frac{ih}{2\pi}\int [M'(q) M^*(q) - M(q) M'^*(q)]\, dq.$$

Sei nun irgend eine Amplitude $M(q)$ gegeben, mit den entsprechenden Werten von q_i und p_m, so setze man

$$M(q) = f(q)\,M_0(q), \qquad M_0(q) = C_0\,e^{-\frac{(q-q_m)^2}{2q_i^2} - \frac{2\pi i}{h} p_m q}$$

Dann findet man aus obigen Formeln und der Relation $\int M M^* dq = 1$:

$$M' M'^* = \left[\frac{(q-q_m)^2}{q_i^4} + \frac{4\pi^2}{h^2} p_m^2\right] M M^* - \frac{q-q_m}{q_i^2}\frac{d}{dq}(f f'^*)\, M_0 M_0^* - \frac{2\pi i}{h} p_m (f f'^* - f^* f')\, M_0 M_0^* + f' f'^* M_0 M_0^*,$$

$$p_i^2 + 2p_m^2 = \frac{h^2}{2\pi^2}\left\{\frac{1}{q_i^4}\int (q-q_m)^2 M M^* dq + \frac{4\pi^2}{h^2} p_m^2 + \frac{1}{q_i^2} - \frac{2}{q_i^4}\int (q-q_m)^2 M M^* dq - \frac{2\pi i}{h} p_m \int (f f'^* - f^* f')\, M_0 M_0^* dq + \int f' f'^* M_0 M_0^* dq\right\},$$

wo das erste rechts stehende Integral einfach gleich $q_i^2/2$ ist; ferner:

$$M' M^* - M M'^* = (f^* f' - f f'^*)\, M_0 M_0^* - \frac{4\pi i}{h} p_m f f^* M M^*,$$

$$2p_m = \frac{ih}{2\pi}\left\{\int (f^* f' - f f'^*)\, M_0 M_0^* dq - \frac{4\pi i}{h} p_m\right\};$$

also

$$\int (f^* f' - f f'^*)\, M_0 M_0^* dq = 0,$$

$$p_i^2 = \frac{h^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{2q_i^2} + \int f' f'^* M_0 M_0^* dq\right),$$

und, da das rechts stehende Integral nicht negativ sein kann, gilt ganz allgemein:

$$p_i q_i \geqq \frac{h}{2\pi}. \tag{27}$$

Dieses ist das etwas verallgemeinerte Unbestimmtheitsgesetz von Heisenberg. Es setzt eine untere Grenze für das Produkt der Unbestimmtheitsmaße für jedes Paar kanonischer Variabeln fest. Zunächst bezieht sich dieses Gesetz auf die Unbestimmtheiten in den Aussagen, die wir über die Ergebnisse von sich gegenseitig ausschließenden Experimenten machen können. Sind z. B. q und p Koordinate und Impuls eines freien Elektrons, so könnten wir zur Zeit t den Wert von q genau feststellen, etwa durch Beobachtung mit einem γ-Strahl-Mikroskop; oder

aber wir könnten den Wert von p genau feststellen, z. B. indem wir das Elektron mit monochromatischem Lichte bestrahlen und den Dopplereffekt beobachten. Die zweite Beobachtung läßt sich allerdings nicht so einfach auf einen bestimmten Zeitpunkt beziehen wie die erste (eine ähnliche Unbestimmtheit in der Zeit bei Energiemessungen wird von Heisenberg und Bohr besonders hervorgehoben), doch soll hier auf diese schwierige Frage nicht eingegangen werden. Es genügt, festzustellen, daß eine genaue Kontrolle der Frequenz bei Dopplereffektmessungen bekanntlich unendlich lange Zeit in Anspruch nimmt, während die Beobachtung von q infolge eines ungeheuren Comptonschen Rückstoßes die Bewegung stört; aus diesen Gründen ist eine gleichzeitige genaue Beobachtung von q und p prinzipiell ausgeschlossen.

$M(q)\,M^*(q)$ ist also die Wahrscheinlichkeitskurve für das Ergebnis einer genauen Beobachtung von q, und $M(p)\,M^*(p)\,dp$ ist die Wahrscheinlichkeitskurve für das Ergebnis einer als Alternative zu jener betrachteten genauen Beobachtung von p; und (27) bringt eine charakteristische Relation zwischen diesen beiden Kurven zum Ausdruck.

Man kann aber auch beide Größen in einer einzigen Beobachtung messen, also wohl gleichzeitig, aber nur mit beschränkter Genauigkeit. Bei einer solchen Beobachtung fragt man in der klassischen Theorie nach dem „Fehler" des gemessenen Wertes. Von dem neuen Standpunkt schwebt nun zunächst dieser Fehlerbegriff in der Luft, denn er setzt doch nicht nur den Begriff eines beobachteten, sondern auch den Begriff eines „wahren" Wertes voraus, und letzteren gibt es im physikalischen Sinne nicht mehr. Anscheinend kann man die Sache so auffassen. Jede solche Beobachtung stört notwendigerweise (durch Comptonschen Rückstoß usw.) das beobachtete System; als Ergebnisse berechnen wir also entweder Werte vor der Beobachtung oder Werte nach der Beobachtung. Erstens hat nun eine durch die Beobachtung gelieferte Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert einer Variable vor der Beobachtung wohl folgenden Sinn: eine genaue Messung dieser Variable, die man statt der tatsächlich geschehenen Beobachtung hätte anstellen können, hätte diesen Wert der Variable mit der genannten Wahrscheinlichkeit ergeben. Zweitens bilden die durch die einzige Beobachtung erlangten Wahrscheinlichkeitskurven für Werte der Variablen nach der Beobachtung eben die Anfangskurven für ein neues Wahrscheinlichkeitspaket.

In allen Fällen kann man also wohl ruhig behaupten, daß die Präzisionsmaße bei einer solchen gleichzeitigen Messung von zwei kanonisch konjugierten Variablen stets der Relation (27) unterliegen werden. Die

„Beobachtungsfehler" erscheinen in der neuen Theorie als mit der statistischen Unbestimmtheit selbst zusammengeschmolzen.

3. Zusammenhang mit den Funktionen und Wellen von Schrödinger.

Die neue Theorie sei hier angewendet auf die Behandlung von Problemen, in denen Anfangslage und Impuls gegeben sind und nach den Werten dieser Variabeln zur Zeit t gefragt wird. Um die Lösung durchzuführen, hat man dann zunächst die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen nach den Regeln der nichtkommutativen Algebra zu lösen und so die zeitliche Relation der Koordinaten und der Impulse mit den Anfangswerten zu gewinnen, und alsdann die Transformationsmatrix vom Schema der Anfangsvariablen zum Schema der Endvariablen zur Zeit t aufzusuchen. Außer in den einfachsten Fällen ist aber diese Aufgabe nicht leicht, und folgender Umweg dürfte oft eher zum Ziel führen. Wir transformieren zunächst von den Anfangsvariablen zur Energie H und erst dann wieder von der Energie zu den Endvariablen; die Funktionen für diese beiden Teiltransformationen sind dann die bekannten Schrödingerschen Funktionen (ohne Zeitfaktor). Dabei muß aber beachtet werden, daß die Matrizen im H-Schema nicht eindeutig sind; vielmehr liefert die erste Teiltransformation für die Endvariablen Matrizen, die Funktionen der Zeit sind, während die zweite von einem Matrizensystem ausgehen muß, in welchem diese Variablen ruhen. Eine Zwischentransformation im H-Schema muß also eingeschaltet werden.

Indem wir die Ausführung auf eine Dimension beschränken, sei $S_1(q_0, n_1)$ die Transformation vom q_0-Schema zum H-Schema und $q_{0n_1 n_1}$, q_{n_1, n_1} usw. die so gebildeten Matrizen, für welche die Quantenzahl n als unabhängige Variable n_1 geschrieben ist; sei $T(n_1, n_2)$ die Zwischentransformation und $S_2(n_2, q)$ die Transformation vom H-Schema, in welchem wir nun die Quantenzahl n_2 und die Matrizen $q_{0n_2 n_2}$, $q_{n_2 n_2}$ usw. schreiben, zum q-Schema. Dann muß $\boldsymbol{T}$ nach (17) folgende Gestalt haben, damit sie H diagonal lasse:

$$T(n_1, n_2) = e^{i\varphi(n,t)}\,\delta(n_1 - n_2),$$

und, wenn g für q oder p steht, so gilt:

$$\boldsymbol{g}_{n_1 n_2} = \boldsymbol{T}_{n_1 n_2}\,\boldsymbol{g}_{n_2 n_2}\,\boldsymbol{T}^{-1}_{n_2 n_1},$$

$$g(n_1', n_1'') = \int e^{i\varphi(n_1', t)}\,\delta(n_1' - n_2')\,dn_2'\,g(n_2', n_2'')\,dn_2''\,e^{-i\varphi(n_2'', t)}\,\delta(n_2'' - n_1')$$
$$= g(n_2' = n_1',\ n_2'' = n_1'')\,e^{i[\varphi(n_1', t) - \varphi(n_1'', t)]},$$

also

$$\dot{g}(n_1', n_1'') = i\,g(n_1', n_1')\,[\varphi_t(n_1', t) - \varphi_t(n_1'', t)],$$

da $\boldsymbol{g}_{n_2 n_2}$ von der Zeit unabhängig. Nun genügt $\boldsymbol{g}_{n_1 n_1}$ den Hamiltonschen Gleichungen:

$$\dot{\boldsymbol{g}}_{n_1 n_1} = \frac{1}{\varepsilon}(\boldsymbol{H}\boldsymbol{g} - \boldsymbol{g}\boldsymbol{H}), \quad \dot{g}(n_1', n_1'') = \frac{1}{\varepsilon}(H_{n_1'} - H_{n_1''})\, g(n_1', n_1'');$$

also ist

$$\varphi_t(n_1', t) - \varphi_t(n_1'', t) = \frac{1}{i\varepsilon}(H_{n_1'} - H_{n_1''}),$$

$$\varphi(n, t) = \frac{1}{i\varepsilon} H_n t + \delta(n) + \beta(t).$$

Für $t = 0$ muß $\boldsymbol{g}_{n_2 n_2} = \boldsymbol{g}_{n_1 n_1}$ sein, also ist $\delta(n) + \beta(0) = \text{Const}$, wofür wir einfach $\delta(n) = 0$ setzen wollen.

Sei nun

$$S(q_0, n_1) = \psi(q_0, n_1), \qquad S(n_2, q) = \psi^*(q, n_2),$$

wo $\psi(q, n)$ die Schrödingersche Funktion oder normierte Lösung von

$$H\left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial q}, q\right)\psi(q, n) = H_n\, \psi(q, n) \tag{28}$$

ist. Dann ist die Gleichung

$$\boldsymbol{S}_{q_0 q} = \boldsymbol{S}_{q_0 n_1}, \boldsymbol{T}_{n_1 n_2} \boldsymbol{S}_{n_2 q}$$

gleichbedeutend mit

$$S(q_0, q) = \int \psi(q_0, n)\, \psi^*(q, n)\, e^{\frac{1}{\varepsilon} H_n t + i\beta(0)}\, dn. \tag{29}$$

Es fällt sofort auf, daß nicht nur $S(q_0, q)$, sondern auch die daraus zu berechnende Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$M(q) = \int M(q_0)\, S(q_0, q)\, dq_0 \tag{30}$$

eine etwas erweiterte Schrödingersche Wellengleichung befriedigt, so z. B.

$$\varepsilon \frac{\partial M}{\partial t} = H\left(-\varepsilon \frac{\partial}{\partial q}, q\right) M + i\varepsilon\beta'(t)\, M$$

[ψ^* befriedigt (28) mit $-\varepsilon$ für ε]. Bei Schrödinger ist nur $\beta'(t) = 0$, aber dieser Unterschied ist unwesentlich; M enthält nur einen physikalisch belanglosen Faktor $\exp[i\beta(t)]$, der sich beliebig mit der Zeit ändern kann, eben wie etwa dem Geschwindigkeitspotential eine ähnliche additive Konstante $\chi(t)$ zugefügt werden kann und dementsprechend ein neues Glied in die Differentialgleichung hereinkommt, ohne daß irgend etwas physikalisches passiert. Unsere Wahrscheinlichkeitsamplitude ent-

spricht auch der zum gewöhnlichen Schrödingerschen Feldskalar konjugiert komplexen Funktion.

Wir sind also zu folgender Aussage geführt, indem wir die einfache Verallgemeinerung dieser Betrachtungen auf mehrere Freiheitsgrade vorwegnehmen: die Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Lagenkoordinaten breitet sich bei passender Wahl des willkürlichen Faktors nach der Schrödingerschen Wellengleichung aus. Das „Wahrscheinlichkeitspaket" $M(q)\,M^*(q)$ kann also auch als Schrödingersches Wellenpaket aufgefaßt werden; in der Tat stellt (30) nichts anderes dar als die Entwicklung von $M(q)$ nach den konjugierten Eigenfunktionen ψ^*, jede mit einem für die Normierung belanglosen die Zeit enthaltenden Faktor belastet.

Im Lichte dieses Ergebnisses wird man fragen, worin denn überhaupt der Vorteil der etwas abstrakten Matrixtheorie liegt, und ob man nicht die Wellengleichung zum einzigen Fundament erheben solle. Im Bereich der Elektronenmechanik hätte dieses allerdings den Nachteil, daß dann ein zweites unabhängiges Postulat anscheinend nötig wäre, um von den Koordinaten zu den Impulsen überzugehen; es sei denn, daß eine einschlägige Untersuchung davon, was man eigentlich als Geschwindigkeit oder Impuls mißt, diese Notwendigkeit beseitigen und die Impulse im Grunde genommen vielleicht immer nur als Differentialoperatoren würde erscheinen lassen. Der Haupteinwand gegen die alleinige Benutzung der Wellengleichung liegt wohl in folgender Überlegung:

Betrachten wir ein freies Elektron, dessen Wahrscheinlichkeitspaket schon beim Ausdehnen eine erhebliche Größe erreicht hat. Es scheint kaum angebracht, die Elektrizität als über das Paket verteilt zu denken, etwa mit Dichte $\psi\psi^* = MM^*$, weil eine Beobachtung etwa mit einem γ-Strahlmikroskop zu jeder Zeit die ganze Ladung in irgend einem einzigen Punkte entdecken kann. Die Folge einer solchen Beobachtung ist in der Tat merkwürdig. Im Augenblick, da wir die Lage des Elektrons so feststellen, verliert das ursprüngliche Paket jegliche weitere physikalische Bedeutung; wir müssen ein neues kleineres Paket an seine Stelle treten lassen. Es will doch scheinen, daß ein höherer Grad von Wirklichkeit noch immer dem Elektron als Partikel zukommt als dem Wellenpaket.

Über die statistische, diskontinuierliche Deutung der mathematischen Formeln können also kaum Zweifel bestehen; hinsichtlich der mathematisch-technischen Durchführung wird es von dem gestellten Problem abhängen, welche Methode vorzuziehen sei.

Beispiel der freien Bewegung. Hier können wir setzen $H = p^2/2m$, und die Schrödingersche Gleichung und ihre normierte Lösung heißen:

$$\frac{\varepsilon^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = H\psi, \qquad \psi = \sqrt{\frac{1}{h}}\sqrt{\frac{m}{2}}\,H^{-1/4}e^{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{2mH}\,x}.$$

Zur Kontrolle der angegebenen Normierung bemerke man, daß

$$\lim_{\alpha=0}\frac{1}{h}\sqrt{\frac{m}{2}}\int dH'\int\frac{dx}{(H'H'')^{1/4}}e^{\frac{1}{\varepsilon}[\sqrt{2mH''}-\sqrt{2mH'}]x-\alpha^2x^2}$$

$$=\lim_{\alpha=0}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha h}\sqrt{\frac{m}{2}}\int\frac{dH'}{(H'H'')^{1/4}}e^{\frac{m}{2\alpha^2\varepsilon^2}(\sqrt{H''}-\sqrt{H'})^2}=1,$$

da der Integrand doch schließlich nur bei $H' = H''$ merklich von Null abweicht. Dann liefert (29), wenn wir $u = H$ setzen:

$$S(q_0,q)=\frac{1}{h}\sqrt{\frac{m}{2}}\int\frac{dH}{\sqrt{H}}\exp\left\{\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{2mH}\,(x_0-x)+\frac{1}{2}Ht+i\beta(t)\right\},$$

oder, wenn wir zunächst t/ε durch $(-\alpha^2+t/\varepsilon)$ ersetzen und dann α gegen Null gehen lassen,

$$S(q_0,q)=\sqrt{\frac{im}{ht}}\,e^{-\frac{m}{2\varepsilon t}(x-x_0)^2+i\beta(t)}.$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem unten auf direktem Wege gefundenen [man setze $g = 0$ in (31)].

4. Drei einfache Bewegungstypen.

Es ist ein großer Vorteil der neuen Theorie, daß die klassisch einfachen Bewegungen wieder verhältnißmäßig einfach zu behandeln sind. Neben dem durch Heisenberg behandelten Fall der kräftefreien Bewegung eines Elektrons sollen hier die Lösungen für drei einfache Kraftypen dargestellt werden.

A. Elektron im homogenen elektrischen Felde. Sei das Feld der x-Achse parallel und betrachten wir nur die Bewegung in diese Richtung; sei die Kraft $= -mg$, wo m = Masse des Elektrons. Dann sind die Hamiltonsche Funktion und die Lösung der Hamiltonschen Gleichungen:

$$H=\frac{1}{2m}\xi^2+mgx,$$

$$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}_0+\boldsymbol{\xi}_0\frac{t}{m}-\tfrac{1}{2}gt^2\mathbf{1}. \qquad \boldsymbol{x}_0=\boldsymbol{x}-\boldsymbol{\xi}\frac{t}{m}-\tfrac{1}{2}gt^2\mathbf{1}.$$

wo ξ den Impuls und x_0, ξ_0 Anfangswerte zur Zeit $t = 0$ bedeuten. Dann liefern (14) und (21) (man setze x_0 für x und x für $z = n$):

$$\left\{\frac{\varepsilon t}{m}\frac{\partial}{\partial x_0} + x_0 - \tfrac{1}{2}gt^2 - x\right\} S(x_0, x) = 0, \quad \left\{\frac{\varepsilon t}{m}\frac{\partial}{\partial x} + x - \tfrac{1}{2}gt^2 - x_0\right\} S(x_0, x) = 0;$$

$$S(x_0, x) = \sqrt{\frac{i\,m}{h\,t}}\, e^{-\frac{m}{2\varepsilon t}(x - x_0)^2 - \frac{m\,g\,t}{2\varepsilon}(x + x_0) + i\varphi(t)}, \tag{31}$$

wo $\varphi(t)$ willkürlich ist (in den folgenden Beispielen wird dieses Glied weggelassen). Der Normierungsfaktor wird gefunden, indem man C dafür einsetzt und fordert:

$$\lim_{\alpha = 0} C C^* \iint dx'\, dx_0\, e^{x\,p}\left\{-\left(\alpha^2 - \frac{m}{2\varepsilon t}\right)(x' - x_0)^2 - \left(\alpha^2 + \frac{m}{2\varepsilon t}\right)(x'' - x_0)^2 + \frac{m\,g\,t}{2\varepsilon}(x'' - x')\right\} = 1;$$

das i im Zähler wird hier eingeführt, um die Wahrscheinlichkeitsamplitude bei $t = 0$ stetig zu erhalten.

Ist nun

$$M(x_0) = C_0\, e^{-\frac{(x_0 - x_m)^2}{2x_i^2} - \frac{2\pi i}{h}\xi_m (x_0 - x_m)} \tag{32}$$

die Wahrscheinlichkeitsamplitude für x_0 bei $t = 0$, und

$$M(\xi_0) = C_0 \sqrt{\frac{x_i}{\xi_i}}\, e^{-\frac{(\xi_0 - \xi_m)^2}{2\xi_i^2} + \frac{2\pi i}{h} x_m \xi_0}, \tag{33}$$

wo $x_i^2\,\xi_i^2 = h^2/4\pi^2$, die entsprechende Amplitude für ξ [vgl. Gl. (26) oben], so ist die Amplitude für x bei $t = t$: $\int M(x_0)\, S(x_0, x)\, dx_0$ oder

$$M(x) = C_0 \sqrt{\frac{2\pi i\, m\, x_i^2}{h\,t + 2\pi i\, m\, x_i^2}}\, \exp.\left\{-\frac{\left(x - \frac{t}{m}\xi_m + \frac{1}{2}gt^2 - x_m\right)^2}{2\left(x_i^2 + \frac{t^2}{m^2}\xi_i^2\right)} + iP\right\}, \tag{34}$$

wo

$$P = \frac{\frac{h\,t}{2\pi\, m\, x_i^2}\left(x + \frac{1}{2}gt^2 - x_m\right)^2 + \frac{4\pi}{h}\, x_i^2\, \xi_m \left(x - x_m - \frac{t}{2m}\xi_m\right)}{2\left(x_i^2 + \frac{t^2}{m^2}\xi_i^2\right)} + \frac{\pi}{h}\, m\, g\, t\left(2x + \frac{1}{4}gt^2\right) + \varphi(t)$$

und $\varphi(t)$ reell aber sonst willkürlich ist. Für $g = 0$ stimmt dies mit der Heisenbergschen Formel für die kräftefreie Bewegung. Die Ampli-

tude für ξ kann man nun aus der Formel $\int M(x)\,S(x,\xi)\,dx$ berechnen, aber es ist wohl leichter zunächst

$$S(x_0,\xi) = \int S(x_0,x)\,S(x,\xi)\,dx$$

$$\lim_{\alpha=0} C_0 \sqrt{\frac{im}{ht}} \int \exp\left\{-\left(\alpha+\frac{m}{2\varepsilon t}\right)(x-x_0)^2 - \frac{mgt}{2\varepsilon}(x+x_0) + \frac{x\xi}{\varepsilon}\right\} dx$$

$$= C_0 \sqrt{\frac{x_i}{\xi_i}} \exp\left\{\frac{x_0}{\varepsilon}(\xi+mgt) + \frac{t}{2m\varepsilon}\left(\xi+\frac{mgt}{2}\right)^2\right\}$$

zu berechnen und erst daraus $M(\xi) = \int M(x_0)\,S(x_0,\xi)\,dx_0$:

$$M(\xi) = C_0 \sqrt{\frac{x_i}{\xi_i}} \exp$$

$$\left\{-\frac{(\xi+mgt-\xi_m)^2}{2\xi_i^2} + \frac{2\pi i}{h} x_m(\xi+mgt) + \frac{i\pi t}{hm}\left(\xi+\frac{mgt}{2}\right)^2 + i\varphi_2(t)\right\} \quad (35)$$

Die Erweiterung obiger Ergebnisse auf zwei bzw. drei Dimensionen liegt auf der Hand. Die Bewegungen in senkrechten Richtungen sind, wie in der klassischen Theorie, unabhängig voneinander; die Wahrscheinlichkeitsamplitude ist einfach das Produkt der Amplituden für die verschiedenen Richtungen.

Diese Gleichungen zeigen, daß hier wieder, wie von Heisenberg bei der kräftefreien Bewegung gefunden, alles wie in der klassischen Theorie vor sich geht. Es breitet sich das x-Paket aus wie z. B. eine Ladung Schrot, in welcher jedes Schrotkorn eine durch seine Anfangslage und Bewegung bestimmte Bahn beschreibt, und die ganze Ladung sich mit der Zeit ausbreitet infolge von Verschiedenheiten in diesen Anfangsbedingungen; diese Zerstreuung ist von der Fallbewegung ganz unabhängig. Die Bewegung des Elektrons kann man, wenn man es will, in ganz derselben Weise auffassen, nur daß hier eine Wahrscheinlichkeit an Stelle der Verteilung der einzelnen Schrotkörner tritt. Anfangs haben wir Wahrscheinlichkeitskurven $M(x_0)\,M^*(x_0)$ für die Lage und $M(\xi_0)\,M^*(\xi_0)$ für den Impuls des Elektrons; setzt man nun diese als unabhängige Wahrscheinlichkeiten an und berechnet daraus ganz klassisch die Wahrscheinlichkeitskurven für Lage und Impuls zur Zeit t, so bekommt man genau die aus (34) und (35) für $M(x)\,M^*(x)$ und $M(\xi)\,M^*(\xi)$ hervorgehenden Ausdrücke. Das kann durch Rechnung direkt bewiesen werden, leuchtet aber wohl durch folgende Überlegung ohne Rechnung ein. Eine

solche Rechnung muß sicher wieder eine Gaußsche Verteilung im Wahrscheinlichkeitspaket ergeben, und das Paketzentrum wird eine klassische Fallbewegung ausführen; das tut aber das Zentrum des in (34) und (35) angegebenen Pakets, wofür

$$x = x_m + \frac{t}{m}\xi_m - \frac{1}{2}gt^2, \quad \xi = \xi_m - mgt.$$

Als neue Präzisionsmaße ergeben sich auch aus den Präzisionsmaßen x_t und ξ_t für die Anfangsvariablen genau die in (34) und (35) erscheinenden Werte. Es müssen also die ganz klassisch berechneten „Wahrscheinlichkeitspakete" für das Elektron vollständig mit den nach der Quantentheorie berechneten übereinstimmen.

Der einzige Unterschied in der Quantentheorie gegenüber der klassischen liegt also in diesem Falle in der unumgänglichen Unbestimmtheit der Anfangswahrscheinlichkeiten. In der klassischen Theorie konnten Anfangslage und Impuls mit beliebiger Genauigkeit gegeben werden. In der Quantentheorie hängt die Bewegung ganz in der klassischen Weise von den Anfangsbedingungen ab, aber die Unbestimmtheit in diesen selbst läßt sich nicht unter eine gewisse Quantengrenze herabdrücken. Eben die Diffusion des Wahrscheinlichkeitspakets ist in diesem Falle wie bei der kräftefreien Bewegung für diese Identität des klassischen und des quantentheoretischen Ergebnisses wesentlich.

B. Homogenes Magnetfeld. Es genügt, die Bewegung in einer dem Felde senkrechten Ebene zu verfolgen; die Bewegung parallel zum Felde ist frei. Als Hamiltonsche Funktion nehmen wir:

$$H = \frac{1}{2m}(\xi^2 + \eta^2) + \frac{\omega}{2}(y\xi - x\eta) + \frac{m\omega^2}{8}(x^2 + y^2),$$

wo x, y Koordinaten und ξ, η Impulse sind und $\omega = \frac{eH_0}{mc}$, $H_0 =$ magnetische Feldstärke, $e/c =$ Elektronenladung in elektromagnetischen Einheiten. Dann gelten:

$$\dot{x} = \frac{1}{m}\xi + \frac{\omega}{2}y, \qquad \dot{\xi} = \frac{\omega}{2}\eta - \frac{1}{4}m\omega^2 x,$$

$$\dot{y} = \frac{1}{m}\eta - \frac{\omega}{2}x, \qquad \dot{\eta} = -\frac{\omega}{2}\xi - \frac{1}{4}m\omega^2 y,$$

deren Lösungen sind:

$$x = \frac{1}{2}(1+c)\,x_0 + \frac{s}{2}\,y_0 + \frac{s}{m\omega}\,\xi_0 + \frac{1-c}{m\omega}\,\eta_0,$$

$$y = -\frac{s}{2}\,x_0 + \frac{1}{2}(1+c)\,y_0 - \frac{1-c}{m\omega}\,\xi_0 + \frac{s}{m\omega}\,\eta_0,$$

$$\xi = \frac{1}{2}(1+c)\,\xi_0 + \frac{s}{2}\,\eta_0 - \frac{m\omega s}{4}\,x_0 - \frac{m\omega}{4}(1-c)\,y_0,$$

$$\eta = -\frac{s}{2}\,\xi_0 + \frac{1}{2}(1+c)\,\eta_0 + \frac{m\omega}{4}(1-c)\,x_0 - \frac{m\omega s}{4}\,y_0,$$

wo $s = \sin\omega t$, $c = \cos\omega t$. Dann haben wir für die Transformationsmatrix $S(x_0, y_0; x, y)$:

$$\left\{\frac{\varepsilon}{m\omega}\left[s\frac{\partial}{\partial x_0} + (1+c)\frac{\partial}{\partial y_0}\right] + \frac{1}{2}(1+c)\,x_0 + \frac{s}{2}\,y_0 - x\right\} S = 0,$$

$$\left\{\frac{\varepsilon}{m\omega}\left[-(1-c)\frac{\partial}{\partial x_0} + s\frac{\partial}{\partial y_0}\right] - \frac{s}{2}\,x_0 + \frac{1}{2}(1+c)\,y_0 - y\right\} S = 0.$$

Die auf die übliche Weise normierte Lösung ist:

$$S(x_0, y_0; x, y) = \frac{i m\omega}{2h}\sqrt{\frac{2}{1-c}}$$

$$\exp.\left\{-\frac{m\omega}{4\varepsilon s(1-c)}\left[s^2(x-x_0)^2 + s^2(y-y_0)^2 + 2s(1-c)(x_0 y - x y_0)\right]\right\}.$$

In dieser Form befriedigt die Lösung auch die umgekehrten Gleichungen [vgl. (21) oben], die wir hier nicht anführen.

Ist nun die Amplitude zur Zeit $t = 0$:

$$M(x_0, y_0) = C_0' \exp.\left\{-\frac{(x_0 - x_m)^2}{2x_i^2} - \frac{(y_0 - y_m)^2}{2y_i^2} - \frac{2\pi i}{h}\,\xi_m(x_0 - x_m) - \frac{2\pi i}{h}\,\eta_m(y_0 - y_m)\right\},$$

so ist

$$M(x, y) = \int\int M(x_0, y_0)\,S(x_0, y_0; x, y)\,dx_0\,dy_0$$

oder

$$M(x,y) = C'' \exp.\left\{-\frac{\left[s\,x - (1-c)\,y - s\,x_m + \frac{2\xi_m}{m\omega}(1-c)\right]^2 + iP}{2s^2 x_i^2 + \frac{8}{m^2\omega^2}(1-c)^2\,\xi_i^2}\right.$$

$$\left. - \frac{\left[(1-c)\,x + s\,y - s\,y_m + \frac{2}{m\omega}(1-c)\,\eta_m\right]^2 + iQ}{2s^2 y_i^2 + \frac{8}{m^2\omega^2}(1-c)^2\,\eta_i^2}\right\}, \quad (36)$$

wo P und Q reelle Ausdrücke sind, C' die Zeit t aber weder x noch y enthält, und

$$\xi_i = \frac{h}{2\pi x_i}, \quad \eta_i = \frac{h}{2\pi y_i}.$$

Die Koordinaten $\bar{x}$, $\bar{y}$ der mittleren Lage oder des Paketzentrums sind diejenigen Werte von x und y, die den reellen Teil des Exponenten Null machen; man findet dafür:

$$\bar{x} = \frac{1}{2}(1+c)\,x_m + \frac{s}{2}\,y_m + \frac{s\,\xi_m}{m\omega} + \frac{1-c}{m\omega}\,\eta_m,$$

$$\bar{y} = -\frac{s}{2}\,x_m + \frac{1}{2}(1+c)\,y_m - \frac{1-c}{m\omega}\,\xi_m + \frac{s}{m\omega}\,\eta_m.$$

Diese Gleichungen für die Bewegung des Paketzentrums mit den Anfangswerten x_m, y_m, ξ_m, η_m besitzen genau dieselbe Gestalt wie obige Gleichungen für x, y, welche, als gewöhnliche Gleichungen betrachtet, die klassische Bewegung eines Elektrons mit den Anfangswerten x_0, y_0, ξ_0, η_0 darstellen. Es führt also das Paketzentrum wieder, wie im elektrischen Felde, einfach eine klassische Bewegung aus.

Auch stimmen wieder die Präzisionsmaße mit den klassischen. Das sieht man am leichtesten, wenn man aus obigen Gleichungen für x, y die Werte der in den Zählern in (36) auftretenden Zusammensetzungen berechnet:

$$s\,x - (1-c)\,y = s\,x_0 + \frac{2(1-c)}{m\omega}\,\xi_0,$$

$$(1-c)\,x + s\,y = s\,y_0 + \frac{2(1-c)}{m\omega}\,\eta_0.$$

Wenn x_i, ξ_i, y_i, η_i die Präzisionsmaße für x_0 usw. sind, so sind die klassisch berechneten quadrierten Präzisionsmaße für die genannten Zusammensetzungen von x und y:

$$s^2 x_i^2 + \frac{4(1-c)}{m^2\omega^2}\,\xi_i^2, \quad s^2 y_i^2 + \frac{4(1-c)^2}{m^2\omega^2}\,\eta_i^2,$$

und diese stimmen mit den Nennern (ohne Faktor 2) in (36) überein.

Es muß also wieder, wie im elektrischen Felde, die quantentheoretische Wahrscheinlichkeitsverteilung für x und y vollständig mit der klassisch berechneten übereinstimmen.

Sehr interessant ist es, daß das magnetische Feld die Zerstreuung des Pakets, welche bei einem freien Elektron stattfindet, gerade aufhebt; die Ausdehnung des Pakets unterliegt nur Schwankungen mit der doppelten Larmorschen Frequenz $\omega/2\pi$. So ist es wieder in der klassischen

Theorie: eine kleine Schar von Elektronen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit würde in einem homogenen Magnetfeld Kreise mit derselben Winkelgeschwindigkeit beschreiben.

C. Harmonischer Oszillator. Hier kann gesetzt werden im eindimensionalen Falle:

$$\left.\begin{aligned} &H = \frac{1}{2m}\xi^2 + \frac{\omega^2 m}{2}x^2, \quad \dot{x} = \frac{1}{m}\xi, \quad \dot{\xi} = -\omega^2 m x,\\ &x = x_0 \cos\omega t + \frac{1}{\omega m}\xi_0 \sin\omega t, \xi = -\omega m x_0 \sin\omega t + \xi_0 \cos\omega t,\\ &x_0 = x\cos\omega t - \frac{1}{\omega m}\xi \sin\omega t, \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

also

$$\left\{\frac{\varepsilon}{\omega m}\sin\omega t\,\frac{\partial}{\partial x_0} + x_0\cos\omega t - x\right\} S = 0,$$

$$\left\{\frac{\varepsilon}{\omega m}\sin\omega t\,\frac{\partial}{\partial x} + x\cos\omega t - x_0\right\} S = 0,$$

$$S(x_0, x) = \sqrt{\frac{i\omega m}{h\sin\omega t}}\exp.\left\{-\frac{\omega m}{2\varepsilon}\left[(x^2 + x_0^2)\cot\omega t - 2xx_0\csc\omega t\right]\right\}.$$

Aus einem Anfangspaket (32) erhält man dann

$$M(x) = C_0\sqrt{\frac{2\pi i\omega m x_i^2}{h\sin\omega t + 2\pi i m x_i^2\cos\omega t}}$$

$$\exp.\left\{\frac{(\omega m x - \omega m x_m\cos\omega t - \xi_m\sin\omega t)^2 + iP}{2\left[\omega^2 m^2 x_i^2\cos^2\omega t + \xi_i^2\sin^2\omega t\right]}\right\}, \quad (38)$$

wo

$$P = \frac{\omega m h}{2\pi x_i^2}(x - x_m\cos\omega t)^2\tan\omega t + \frac{4\pi\omega^2 m^2 x_i^2}{h}\xi_m(x - x_m\cos\omega t)\cos\omega t$$

$$-\frac{\pi\omega m x_i^2}{h}\xi_m^2\sin 2\omega t + \frac{2\pi\omega m}{h}x^2(\omega^2 m^2 x_i^2\cos^2\omega t + \xi_i^2\sin^2\omega t)\sin^2\omega t.$$

Um zu ξ überzugehen, berechnet man wieder am einfachsten

$$S(x_0, \xi) = \int S(x_0, x)\,S(x, \xi)\,dx = \frac{1}{\sqrt{h}}\int S(x_0, x)\exp.\left(\frac{x\xi}{\varepsilon}\right)dx$$

und erst dann

$$M(\xi) = \int M(x_0)\,S(x_0, \xi)\,dx_0;$$

so erhält man:

$$M(\xi) = C'\exp\left\{\frac{(\xi + \omega m x_m\sin\omega t - \xi_m\cos\omega t)^2 + iQ}{2\left[\omega^2 m^2 x_i^2\sin^2\omega t + \xi_i^2\cos^2\omega t\right]}\right\}.$$

Die Gleichungen (37) sind auch in diesem Falle die klassischen, und es erhellt wieder aus (38), daß das Zentrum des Pakets die klassische Bewegung ausführt:

$$x = x_m \cos \omega t + \frac{\xi_m}{\omega m} \sin \omega t = \sqrt{x_m^2 + \frac{\xi_m^2}{\omega^2 m^2}} \sin (\omega t + \gamma). \quad (39)$$

Die Präzisionsmaße

$$x_{ti}^2 = x_i^2 \cos^2 \omega t + \frac{\xi_i^2}{\omega^2 m^2} \sin^2 \omega t, \qquad \xi_{ti}^2 = \omega^2 m^2 x_i^2 \sin^2 \omega t + \xi_i^2 \cos^2 \omega t$$

sind auch wieder die sich klassisch aus (37) ergebenden. Also verläuft alles auch in diesem Falle genau wie nach der klassischen Theorie.

Es ist interessant, daß hier $\omega^2 m^2 x_{ti}^2 + \xi_{ti}^2 = \text{const}$ ist, während $\left(\text{da } x_i \xi_i = \frac{h}{2\pi} \text{ gewählt wurde}\right)$

$$\omega^2 m^2 x_{ti}^2 \xi_{ti}^2 = \omega^2 m^2 \frac{h^2}{4\pi^2} + (\omega^2 m^2 x_i^2 - \xi_i^2)^2 \sin^2 \omega t \cos^2 \omega t.$$

Hier nimmt also $x_{ti} \xi_{ti}$ den Minimalwert $h/2\pi$ nur zweimal in jeder Schwingung an. Eine Ausnahme tritt nur dann auf, wenn $\omega^2 m^2 x_i^2 = \xi_i^2$, in welchem Falle das Paket eine zeitlich konstante Ausdehnung besitzt; ein solches Paket hat Schrödinger[1] aus seinen Eigenfunktionen zusammengesetzt. Auch dieses Verhalten ist wieder ganz klassisch: eine kleine Schar von Partikeln in demselben harmonischen Felde bleibt beisammen, aber ihre Ausdehnung unterliegt im allgemeinen rhythmischen Schwankungen.

Merkwürdig ist es, daß hier keine Spur von Quantisierung zutage tritt; die Amplitude der Sinusbewegung des Zentrums in (39) kann jeden beliebigen Wert annehmen. Trotzdem kann man dies auch so auffassen, daß sich die Partikel „in Wirklichkeit" stets in einem quantisierten Zustand befindet, nur tritt dieser Sachverhalt erst durch eine Messung der Energie als physikalische Tatsache in Erscheinung. Das kleinstmögliche Paket ist dazu gerade groß genug: es ist durchschnittlich am kleinsten, wenn $x_i \xi_i = \frac{h}{2\pi}$ und $\omega m x_i = \xi_i$, und hat dann eine gesamte Ausdehnung von ungefähr

$$2 x_i = 2 \sqrt{\frac{h}{2\pi \omega m}}.$$

Bei einer klassisch gerechneten „quantisierten Bewegung" des Paketzentrums mit Quantenzahl n wäre nach (39)

$$H = \frac{1}{2} \omega^2 m \left(x_m^2 + \frac{\xi_m^2}{\omega^2 m^2}\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h \omega}{2\pi}$$

[1] E. Schrödinger, Naturw. **14**, 664, 1926.

also etwa für die Amplituden an den Umkehrpunkten:

$$x_m^0 = \sqrt{(2n+1)\frac{h}{2\pi\omega m}}.$$

Offenbar ist der größte Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Quantenbewegungen, nämlich derjenige zwischen denen für $n = 0$ und $n = 1$, ungefähr ebenso groß wie das durchschnittlich kleinstmögliche Paket. Allerdings könnte man die Größe des Pakets etwa am Ende seines Ausschlags beliebig klein machen, dafür aber besitzt es eine ungeheure Größe beim Durchgang durch den Mittelpunkt. Deshalb scheint es natürlicher und konsequenter zu sein, bei der Besprechung der Bewegung überhaupt nicht von Quantisierung zu reden, sondern letztere als eine Eigenschaft anderer Variablen, wie der Energie, zu betrachten.

Diese Ergebnisse lassen sich alle sehr leicht auf mehr Dimensionen übertragen; die in zwei senkrechten Richtungen erfolgenden Bewegungen sind wieder unabhängig wie in der klassischen Theorie, und das Paketzentrum bewegt sich auf einer Ellipse beliebiger Größe und Gestalt. Die Quantisierung betrifft wieder nur die Energie.

Schlußbemerkung. In den hier behandelten drei Fällen haben wir keinerlei quantentheoretische Abweichung von den klassischen Ergebnissen gefunden. Die einzige quantenhafte Eigentümlichkeit in solch einfachen Fällen liegt in der durch das Heisenbergsche Unbestimmtheitsgesetz festgesetzten prinzipiellen Unbestimmtheit der Anfangswerte. Dieser Umstand liegt zweifellos daran, daß in den obigen Fällen die quantentheoretischen Lösungen der Bewegungsgleichungen der Form nach mit den klassischen übereinstimmen. Erst in Fällen, wo die Form dieser Lösungen durch die der Quantentheorie eigentümliche nichtkommutative Multiplikation beeinflußt wird, ist eine Abweichung von den klassischen Ergebnissen zu erwarten, die nicht quantitativ durch einfache Übertragung der Unbestimmtheitsrelation auf die klassischen Formeln gewonnen werden kann.

Den Herren Professoren Bohr und Darwin bin ich für viele wertvolle Diskussionen und Bemerkungen zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. Heisenberg möchte ich auch für viele Anregungen und kritische Urteile herzlichsten Dank sagen.

Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen.

Von **A. Reis** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 25. Juni 1927.)

Der experimentelle Befund, daß in elektrolytisch leitenden Kristallen nur eine Ionenart merkliche Beweglichkeit besitzt, wird auf bekannte Erfahrungen über die Deformation der Ionen zurückgeführt. An Stellen, die eine Störung des idealen Kristallgitters aufweisen, werden Ionen zum Platzwechsel dann befähigt, wenn die einseitige Anziehung durch die Nachbarn zur Fixierung nicht ausreicht; stark deformierende Ionen vermögen leicht deformierbare Ionen festzuhalten, nicht aber umgekehrt.

Unter den Beobachtungen über den Platzwechsel von Ionen in Kristallen, die dem Verständnis bisher Schwierigkeiten bereiten, steht obenan die Erfahrung, daß in jedem Salze nur einem Ion merkliche Beweglichkeit zukommt. Für diese unerwartete Tatsache, die durch die Überführungsmessungen von Tubandt sichergestellt ist und durch Diffusionsversuche von Braune, sowie durch Ionenstrahlversuche von G. C. Schmidt bestätigt wird, ist bisher keine Erklärung gegeben worden. Die Vorstellung vom einseitigen Platzwechsel einer Ionenart erschien nicht nur unbegründet, sondern sogar in sich widerspruchsvoll. Die Formulierung von Tubandt[1], daß die eine Ionenart im Kristall ein „zusammenhängendes Gerüst" bildet, in dessen Zwischenräumen die andere Ionenart beweglich eingeordnet ist, kennzeichnet am schärfsten die bestehende Schwierigkeit. Kristallbauten mit Anionengerüst („Wabengitter") sind vom Verfasser vorausgesagt und von V. M. Goldschmidt im Perowskit-Typus aufgefunden worden; in ihren Zwischenräumen sind die Kationen — wie zu erwarten — sehr schwer beweglich[2]. Die bisher auf Überführung untersuchten Salze sind bei allen Temperaturen keine Wabengitter, sondern Ionengitter, deren Zusammenhalt ausschließlich auf den Anziehungskräften zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen beruht.

---

[1] ZS. f. anorg. Chem. **115**, 126, 1920.

[2] Die einseitig kationische Leitung in Gläsern kann auf unregelmäßige, aber zusammenhängende Silikatgerüste zurückgeführt werden und entspricht etwa der Formulierung Tubandts.

Die Lösung der Schwierigkeit gelingt nun, wenn man die Erfahrungen über die Einwirkung der Ionen auf ihre Nachbarn berücksichtigt, die systematisch vor allem von Fajans an den physikalischen und chemischen Eigenschaften, von V. M. Goldschmidt am Kristallbau der einfach gebauten Verbindungen gewonnen worden sind. Vergleicht man die Zweiteilung der kristallisierten Elektrolyte in kationisch leitende (KCl, NaCl, AgCl, AgBr, AgJ, Ag_2S Cu_2S) und anionisch leitende (Pb-Haloide, Ba-Haloide, $SrCl_2$) mit der deformierenden Wirkung und der Deformierbarkeit der beteiligten Ionen, so zeigt sich, daß in jedem Kristall das Ion mit der stärkeren Deformationswirkung die Stromleitung übernimmt, während das leichter deformierbare Ion unbeweglich ist. Damit haben wir zunächst eine tatsächliche Zurückführung der Leitungsart auf jenes Baumerkmal der kristallisierten Stoffe gewonnen, das auch für ihre meisten anderen physikalischen Eigenschaften bestimmend ist.

Zur Begründung des Zusammenhangs gehen wir von der bewährten Vorstellung aus, daß die Ionen im Idealkristall an ihren Ruhelagen durch elastische Kräfte dauernd festgehalten werden. Nur in der Nachbarschaft von Störungsstellen irgendwelcher Art soll für Ionen, die nicht mehr der allseitigen Wirkung ungestörter Gitterkräfte unterliegen, die Möglichkeit des Platzwechsels gegeben sein. Aber auch durch einseitige Anziehung kann ein Ion an seinem Platze wirksam festgehalten werden, wenn es dabei eine starke einseitige Deformation erleidet. Daß einseitige Anziehung hinreicht, um deformierbare Ionen und Moleküle an deformierende zu fixieren, nicht aber umgekehrt, ist aus zahlreichen Erfahrungen bekannt. So ist z. B. eine deutliche Tendenz zur Bildung von Komplexionen $[AgJ_2]^-$ vorhanden, nicht aber von Ionen $[JAg_2]^+$. Allgemein ist, wie Fajans gezeigt hat, die Befähigung eines Ions, als Koordinationszentrum zu wirken, von seiner deformierenden Wirkung abhängig, die eines Ions oder Moleküls zur Haftung an Koordinationsstellen von seiner Deformierbarkeit. Desgleichen finden wir nach Hund bei Schichtengittern die Netzebene der deformierenden Atome beiderseits umgeben von den Ebenen der deformierten Atome[1].

Um die Verhältnisse im Ionengitter zu kennzeichnen, stellen wir uns vor, daß wir z. B. einen AgBr-Kristall $\perp$ zur $\{111\}$-Fläche wachsen lassen,

[1] Auch bei der gegenseitigen Einwirkung von neutralen Dipolmolekülen in Lösung finden wir, daß die Rollen der stark deformierenden und der leicht deformierbaren Moleküle verschieden sind: die ersteren geben Lösungsmittel von hoher ionisierender Wirksamkeit, die letzteren Elektrolyte von hohem Ionisationsgrade, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll.

indem wir aus einem Vorrat an freischwebenden Ionen abwechselnd eine Netzebene von Ag-Ionen und eine Netzebene von Br-Ionen hinzufügen: dann wird die Wärmetönung für die Aufbringung einer Netzebene von Br-Ionen größer sein als für die Ag-Ionen. (Bei starren Ionen würden die Wärmetönungen auch bei verschiedener Größe der beiden Einzelradien genau gleich sein.) An allen Oberflächen von AgBr-Kristallen müssen daher die freiliegenden Ag-Ionen viel beweglicher sein als die freiliegenden Br-Ionen. Die Einseitigkeit der thermischen Ionenemission wird damit verständlich; ebenso — wenn wir an allen Störungsstellen des Gitters ähnliche Verhältnisse annehmen wie an freien Oberflächen — die einseitige Befähigung zum Platzwechsel[1].

Es ist ersichtlich, daß die hier vorgeschlagene Begründung der einseitigen Ionenbeweglichkeit nahe verwandt ist mit der Zurückführung auf Selbstkomplexbildung durch G. C. Schmidt[2]. Im Gegensatz zu G. C. Schmidt nehmen wir jedoch keine Komplexionen von bestimmter stöchiometrischer Abgrenzung an, sondern setzen an deren Stelle die ungestörten Gitterstücke, die an ihren Grenzen überwiegend die leicht deformierbaren Ionen — gewissermaßen adsorbiert — festhalten, während zwischen den Gitterstücken Ionen der anderen Art beweglich sind. Daraus folgt, daß von der beweglichen Ionenart gleichzeitig immer nur ein Teil zum Platzwechsel befähigt ist; die übrigen sind mit den Ionen der unbeweglichen Art zu Gitterstücken starr vereinigt, deren Inhalt manchmal nur wenige Atome, manchmal große ungestörte Gitterblöcke ausmachen wird. Durch diese Auffassung ist der bisher empfundene Widerspruch (s. S. 353[1]; S. 355[2], [3]) zwischen den Beweglichkeitsbefunden und den röntgenographisch ermittelten Kristallbauten völlig überwunden.

Der Platzwechselbehinderung für deformierbare Ionen entspricht eine Erleichterung für deformierende, indem die Nachbarn des abgewanderten Ions durch die verbleibenden deformierenden Ionen stärker als vorher einseitig deformiert werden. Aus diesen Deformationszuwächsen wird ein Energiegewinn erzielt, um den sich der Energieaufwand für den

---

[1] Auch die Adsorptionsgleichgewichte zwischen kristallisiertem AgBr und seinen Ionen in wässeriger Lösung müssen im Sinne der Ausführungen von Fajans und Beckerath (ZS. f. phys. Chem. **97**, 500, 1921) derart liegen, daß Br-Ionen stärker adsorbiert werden als Ag-Ionen. AgBr im Gleichgewicht mit seiner wässerigen Lösung wird sich daher negativ aufladen.

[2] ZS. f. Elektrochem. **30**, 442, 1924.

[3] Tubandt, ebenda **31**, 87, 1925.

Platzwechsel des deformierenden Ions vermindert[1]. Die erhöhte Beweglichkeit des deformierenden und die verminderte des deformierten Ions gehen auf ein und dieselbe Ursache zurück. Hier liegt der Grund dafür, daß mittlere und hohe Beweglichkeiten immer einseitig und an starke Deformationswirkung der beweglichen Ionenart auf die andere geknüpft sind.

Auch das stöchiometrische Verhältnis zwischen Anionen und Kationen muß auf die Beweglichkeiten der beiden Ionen von Einfluß sein. Durch zahlenmäßige Überlegenheit wird die Fähigkeit einer Ionenart, die andere Art an Störungsstellen festzuhalten, unterstützt und umgekehrt. Da die Deformationswirkungen der Anionen wie die Deformierbarkeit der Kationen nur mäßige Beträge erreichen, finden wir anionische Stromleitung bisher nur bei Salzen des Typus $Me^{II}X_2$.

Die vorstehend gekennzeichneten Überlegungen sind anwendbar auf jede Art von Gitterstörung, einerlei, ob die Störungsstellen an den Grenzen der Kristallite oder „einheitlichen Gitterblöcke“ (Smekal) dauernd verharren oder ob sie im ganzen Kristallgebiet infolge der Wärmebewegung an unaufhörlich wechselnden Stellen erzeugt werden. v. Hevesy hat darauf hingewiesen, daß bei schlecht leitenden Kristallen die Störung durch Gitterporen, bei gut leitenden die Störung durch Wärmebewegung den Hauptanteil am Mechanismus der Stromleitung übernehmen muß, und daß die Wärmebewegung im Ionengitter um so leichter Störungsstellen erzeugt, je kleinere Arbeit erforderlich ist, um die den Kristall aufbauenden Ionen in den ungeladenen Zustand zu überführen. Diese Regel trifft zu für kationische Leiter, denn hier wird die Neutralisierungsarbeit mit wachsender Deformation immer kleiner, z. B. vom AgF bis zum AgJ (Fajans); bei den anionischen Leitern hingegen sinkt die Leitfähigkeit z. B. vom PbF_2 bis zum PbJ_2, entsprechend der abnehmenden Deformation des Pb-Ions durch die Halogenionen und der zunehmenden Deformation der Halogenionen durch die Pb-Ionen.

Die dargelegte Auffassung führt zu Voraussagen über die Überführungszahlen der kristallisierten Elektrolyte. Als Grundlagen dienen uns: Deformierbarkeit und deformierende Wirkung der Ionen[2] (Fajans), Gitterbau[3]

[1] Analog vermindert sich die Sublimationswärme der Alkalihaloide mit der Deformationswirkung bei der Molekülbildung.

[2] V. M. Goldschmidt faßt diese zwei Eigenschaften unter der Bezeichnung „Polarisationseigenschaften der Ionen“ zusammen.

[3] Bei Benutzung von Gitterdaten ist auf die Möglichkeit von polymorphen Umwandlungen zu achten; bei höherer Temperatur verschiebt sich die Stabilität meist zugunsten höherer Koordinationszahlen und verringerter Deformationswirkungen, daher zugunsten der höheren Symmetrie.

und Selbstkomplexbildung in Lösung. Bei Salzen aus ein-einwertigen Atomionen wird die kationische Stromleitung die Regel sein, da die Deformationswirkung der Anionen nur selten hinreichende Stärke erreicht. Anionische Leitung wäre allenfalls bei den Fluoriden der Metalle mit größtem Ionenvolumen zu erwarten. Entsprechendes gilt für Verbindungen mit zwei-zweiwertigen Atomionen; anionische Leitung kann nur bei den Oxyden der Metalle mit größtem Ionenvolumen vorkommen (etwa bei PbO). Bei ein-zweiwertigen Atomionen werden entsprechend den vorangehenden Ausführungen die einwertigen Ionen im Vorteil sein. In Verbindungen aus einwertigen Metallionen und den zweiwertigen Ionen O'', S'', Se'', Te'' wird die elektrolytische Stromleitung immer eine kationische sein. Bei den Halogeniden zweiwertiger Metalle wird die anionische Leitung vorherrschen; Ausnahmen wird man etwa bei den Jodiden von Zink und Cadmium suchen müssen.

Mehratomige Ionen können nur geringe deformierende Wirkung ausüben; leichte Deformierbarkeit kann zwar auftreten, ist aber zwangsläufig mit Flüchtigkeit oder Zersetzlichkeit verbunden (Ammoniumsalze, Polysulfide usw.), so daß Temperaturen, die lebhaften Platzwechsel ermöglichen, kaum erreicht werden.

Auch Voraussagen über die Größe des Leitvermögens werden zugänglich: es wächst bei kationischen wie bei anionischen Leitern mit dem Deformationsgrad des deformierbaren Ions und dem stöchiometrischen Zahlenverhältnis zwischen dem deformierenden und dem deformierbaren Ion.

Eine Voraussage, ob elektrolytische Stromleitung unter merklicher Beteiligung beider Ionen auftreten kann, erscheint noch verfrüht; mit erheblichen Beträgen des Leitvermögens ist sie sicherlich unvereinbar. Die günstigsten Voraussetzungen für die Beteiligung beider Ionen werden wir vielleicht gewinnen, wenn wir Stoffe auswählen, in denen beide Ionen schwache und annähernd gleiche Deformationen erleiden und wenn wir die Leitfähigkeit durch Bestrahlung usw. künstlich erhöhen.

Anmerkung bei der Korrektur. Einer freundlichen Mitteilung von Herrn Fajans verdanke ich den Hinweis, daß man in vielen der anionisch leitenden Haloide zweiwertiger Metalle das Anion als stärker deformiert annehmen muß als das Kation. Für ein-zweiwertige Elektrolyte ist daher die Rangordnung der beiden in der vorliegenden

Mitteilung nachgewiesenen Einflüsse umzukehren: in erster Linie ist das Ladungsverhältnis maßgebend — das zweiwertige Ion haftet ceteris paribus sehr viel fester als das einwertige, in zweiter Linie kommt es auf die Deformation an —; je stärker das zweiwertige Ion deformiert ist, desto beweglicher wird das einwertige. Immer ist die erhöhte Beweglichkeit eines Ions mit der verminderten Beweglichkeit des anderen ursächlich verknüpft.

Herr Fajans teilt mir ferner mit, daß ihn ganz ähnliche Überlegungen veranlaßt haben, einerseits die auf S. 355, Fußnote 1 aufgeworfene Frage des Ladungssinnes von Silberhaloiden im Gleichgewicht mit ihren gesättigten Lösungen in reinem Wasser experimentell zu prüfen, andererseits die Deformationseffekte bei Ionenadsorption an kationisch und anionisch leitenden Salzen auf optischem Wege zu untersuchen. Die Ergebnisse werden bald veröffentlicht werden.

Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus der Lichtquantentheorie.

Von **W. Laschkarew** in Kiew.

(Eingegangen am 19. April 1927.)

Ein einfacher Mechanismus der Zusammenstöße zwischen den Atomen und den Lichtquanten erklärt die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in einem materiellen Körper und läßt den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten ableiten.

Vom Gesichtspunkt der Lichtquantentheorie aus läßt sich der Mechanismus der Fortpflanzung des Lichtes im materiellen Medium folgendermaßen auffassen[1]:

Zwischen den einzelnen Atomen bewegt sich das Quant, wie im Vakuum, mit der konstanten Geschwindigkeit c. Beim Zusammenstoß mit einem Atom bleibt es auf irgend eine Weise im Laufe der Zeit τ mit dem letzteren verbunden, dann wird es in der alten Richtung ausgestrahlt. Ein derartiger Mechanismus erklärt die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in einem materiellen Körper im Vergleich zum Vakuum.

Die mittlere Länge der Bahn des Quantes zwischen zwei Zusammenstößen sei l. Das Zeitintervall zwischen zwei Ausstrahlungen des Quantes durch ein Atom und das nächstfolgende ist also

$$T = \frac{l}{c} + \tau.$$

Das Quant wird inzwischen die Bahn

$$L = l$$

durchlaufen. Es ergibt sich daraus seine Geschwindigkeit

$$V = \frac{L}{T} = \frac{c}{1 + \frac{c\tau}{l}} \tag{1}$$

und der Brechungsindex des Mediums

$$n = 1 + \frac{c\tau}{l}.$$

Nun stellen wir uns vor, daß das Medium sich in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes mit der Geschwindigkeit v bewegt.

---

[1] Vgl. L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **30**, 253, 1924; K. F. Herzfeld, ebenda **23**, 341, 1924.

Dann folgt (indem wir die Glieder von der Ordnung $\frac{v^2}{c^2}$ und darüber vernachlässigen)

$$T = \frac{l}{c-v} + \tau = \frac{l}{c}\left(n + \frac{v}{c}\right). \tag{2}$$

$$L = \frac{lc}{c-v} + \tau v = l\left(1 + n\frac{v}{c}\right). \tag{3}$$

Die mittlere Geschwindigkeit des Lichtes wäre in diesem Falle

$$V' = c\,\frac{1 + n\frac{v}{c}}{n + \frac{v}{c}} = V + v\left(1 - \frac{1}{n^2} + \cdots\right). \tag{4}$$

Es ergibt sich in Übereinstimmung mit Fresnel der Mitführungskoeffizient

$$1 - \frac{1}{n^2}.$$

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind auf der fünften Tagung der Russischen Physikalischen Assoziation in Moskau (Dezember 1926) mitgeteilt worden.

Kiew, Polytechnisches Institut, Physikalisches Forschungskatheder.

Zur Theorie der Bewegung von Materie und Licht im Gravitationsfelde.

Von **W. Laschkarew** in Kiew.

(Eingegangen am 13. Juni 1927.)

§ 1. Gesetze des Gravitationsfeldes § 2. Planetenbewegung. § 3. Lichtbewegung im Gravitationsfelde.

Im Laufe der letzten Jahre erschien eine Reihe von Arbeiten, welche die Erscheinungen im Gravitationsfelde ohne Zuhilfenahme der komplizierten Vorstellungen der allgemeinen Relativitätstheorie zu behandeln versuchten. Ein Teil dieser Arbeiten (P. Lenard[1], K. Schaposchnikow[2]) beschränkt sich auf die Betrachtung von Lichterscheinungen im Gravitationsfelde, andere (A. Bucherer[3], G. Maneff[4], W. Laschkarew[5]) haben sich gleichzeitig mit Erscheinungen der Planetenbewegung befaßt.

In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, daß die Schlußfolgerungen der allgemeinen Relativitätstheorie aus den Gesetzen der klassischen Mechanik bei Zufügung eines verallgemeinerten Hasenöhrlschen Prinzips erhalten werden. Es wurde außerdem vorausgesetzt, daß die Masse von Lichtstrahlen denselben Gesetzen der Mechanik unterliegt.

Die Verallgemeinerung des Hasenöhrlschen Prinzips besteht in der Annahme, daß die potentielle Energie bei der Massenberechnung in derselben Weise zu berücksichtigen ist, wie die kinetische, so daß

$$m = \frac{W_0}{c^2} \tag{1}$$

wird, wo W_0 die Gesamtenergie bedeutet, und nach dem Energieerhaltungssatz eine Konstante ist.

Diese Annahme wurde schon von A. Bucherer eingeführt, doch unterscheiden sich unsere Berechnung und zum Teil auch die Ergebnisse wesentlich von den seinigen.

---

[1] P. Lenard, Ann. d. Phys. **73**, 89, 1924.

[2] K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **36**, 73, 1926.

[3] A. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 1, 545, 1922; ZS. f. Phys. **26**, 188, 1924; **28**, 335, 1924.

[4] G. Maneff, ZS. f. Phys. **33**, 710, 1925.

[5] W. Laschkarew, ebenda **36**, 73, 1926.

Wir bemerken noch, daß für die Körpermasse (was schon S. Lewis gezeigt hat) aus dem Hasenöhrlschen Prinzip folgt:

$$m_t = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{r^2}{c^2}}} \qquad m_l = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{r^2}{c^2}}^3},$$

wo m_t und m_c die transversale bzw. longitudinale Masse bedeuten.

Im allgemeinen Fall haben wir für m_ψ, welches den Proportionalitätsfaktor zwischen der Kraft und der Beschleunigungskomponente in der Richtung der Kraft bezeichnet (ψ ist der Winkel zwischen der Kraft und Geschwindigkeitsrichtungen)

$$\frac{1}{m_\psi} = \frac{\cos^2\psi}{m_t} + \frac{\sin^2\psi}{m_l},$$

oder

$$m_\psi = m_0\left[1 + \frac{1}{2}\frac{r^2}{c^2} + \frac{v_\psi^2}{c^2}\right]. \tag{2}$$

§ 1. Gesetze des Gravitationsfeldes. Wir nehmen an, daß auf ein materielles Objekt im Schwerefelde eine zentrale Kraft einwirkt, die durch das Gesetz

$$F = fm \tag{3}$$

bestimmt wird; f ist die Spannung des Gravitationsfeldes; im Falle materieller Körper ist es die zentripetale Beschleunigung, die für alle Körper gleich ist. Nach Newton ist

$$f = -\frac{\varkappa M}{r^2}. \tag{4}$$

Es soll nun gezeigt werden, daß aus der Annahme, daß dem Lichtenergiestrome wie einem jeden Körper ein Gewicht zukommt, der Schluß folgt, die Lichtgeschwindigkeit sei eine Funktion der Lage. Nehmen wir an, daß eine bestimmte Menge W_0 der Lichtenergie sich längs eines Radiusvektors bewegt; dann ist:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{dJ}{dr}\frac{dr}{dt} = c\frac{dJ}{dr} = -\frac{W_0}{c}\frac{dc}{dr} = F$$

$\left(\text{wo } J = \frac{W_0}{c} \text{ den Impuls des Lichtstromes bedeutet}\right)$.

Da $F \neq 0$ ist, so ist auch $\frac{dc}{dr} \neq 0$. Da für Licht $m = \frac{W_0}{c^2}$ ist, haben wir:

$$-\frac{W_0}{c}\frac{dc}{dr} = -\frac{\varkappa M}{r^2}\frac{W_0}{c^2}.$$

Es ergibt sich daraus, indem wir im Unendlichen $c_\infty = c_0$ setzen, nach der Integration:

$$c^2 = c_0^2 \left(1 - 2\,\frac{\alpha}{r}\right), \tag{5}$$

wo $\alpha = \frac{\varkappa M}{c^2}$ den Gravitationsradius darstellt.

Wir gehen zur Berechnung der Masse eines Körpers im Gravitationsfelde über. Seine Energie setzt sich zusammen aus der latenten Energie der Ruhemasse (die im Falle des Lichtstrahls fehlt) und der konstanten Energie Hm_0, mit der er sich im Gravitationskraftfelde bewegt:

$$W_0 = m_0 c_0^2 + m_0 H,$$

woraus nach (1) und (5) folgt

$$m = m_0 \left(1 + \frac{H}{c_0^2}\right)\left(1 + 2\,\frac{\alpha}{r}\right). \tag{6}$$

Statt H wird jetzt sein unter den üblichen Voraussetzungen berechneter Wert eingesetzt

$$H = \frac{v^2}{2} - \frac{\varkappa M}{r}.$$

Dann erhalten wir als erste Annäherung

$$m = m_0 \left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{v^2}{c_0^2} + \frac{\alpha}{r}\right),$$

was sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$m = m_0 \left[1 + \frac{1}{2}\,\frac{v^2 + \dfrac{2\varkappa M}{r}}{c^2}\right]. \tag{7}$$

Das zweite Glied im Zähler des Bruches ist die unmittelbare Folge unserer Annahme über die Trägheit der potentiellen Gravitationsenergie. Diesem Gliede, von der Größenordnung des Quadrats der Geschwindigkeit, kommt eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung zu. Nach (4) ist es das Quadrat der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, die ein aus dem Unendlichen ohne Anfangsgeschwindigkeit fallender Körper erlangen würde.

Es läßt sich sagen: ein Körper, der sich im Gravitationsfelde mit der Geschwindigkeit v bewegt, ist bezüglich seiner Masse einem solchen äquivalent, der sich mit einer bestimmten effektiven Geschwindigkeit w bewegen würde, wobei das Feld als nicht wirkend anzusehen wäre. Diese effektive Geschwindigkeit ist gleich

$$w^2 = v^2 + \mathfrak{v}^2. \tag{8}$$

Die Zusatzgeschwindigkeit v ist nach den Bedingungen der Symmetrie nach dem Radiusvektor gerichtet. Sie ist eine Funktion der Lage allein. Für die Komponenten der effektiven Geschwindigkeit haben wir daher (längs dem Radiusvektor und senkrecht zu ihm):

$$\left.\begin{aligned} w_r^2 &= v_r^2 + \frac{2\varkappa M}{r} = \dot{r}^2 + \frac{2\varkappa M}{r} \\ w_\varphi^2 &= v_\varphi^2 \qquad\quad = r^2\dot{\varphi}^2 \end{aligned}\right\}. \tag{9}$$

Insofern wir v nicht als eine fiktive Größe, sondern als den Ausdruck einer gewissen physikalischen Realität auffassen, sind wir berechtigt, die oben angegebenen Formeln der Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit anzuwenden. Für die transversale und die radiale Masse erhalten wir:

$$m_\varphi = m_0\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right); \qquad m_r = m_0\left(1 + 3\frac{\alpha}{r}\right). \tag{10}$$

Hier ist m_0 eine außerhalb des Feldes ruhende Masse. Die radiale Masse im Falle einer willkürlichen Bewegung ist nach (9) und (2)

$$m_r = m_0\left[1 + 3\frac{\alpha}{r} + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} + \frac{\dot{r}^2}{c^2}\right]. \tag{11}$$

§ 2. Planetenbewegung im Gravitationsfelde. Man kann sich unschwer davon überzeugen, daß die Planetenbewegung in unserem Falle, wie im klassischen, in einer Ebene erfolgen muß, weil die Beschleunigungen und die Kräfte in der Ebene liegen, die durch den Geschwindigkeitsvektor der Planeten und das Anziehungszentrum bestimmt wird. In dieser Ebene sei ein rechtwinkliges Koordinatensystem mit seinem Anfang im Anziehungszentrum angenommen.

Für die Impulse erhalten wir die Ausdrücke:

$$J_x = \dot{x}\, m_0\left(1 + \frac{H}{c^2}\right)\left(1 + 2\frac{\alpha}{r}\right),$$

$$J_y = \dot{y}\, m_0\left(1 + \frac{H}{c^2}\right)\left(1 + 2\frac{\alpha}{r}\right).$$

Indem wir den Umstand berücksichtigen, daß die zentripetale Beschleunigung f für alle Körper die gleiche ist, berechnen wir die zentrale Kraft als Produkt der ersteren und der radialen Masse (11).

$$F = f\, m_0\left(1 + \frac{H}{c^2}\right)\left(1 + 4\frac{\alpha}{r}\right). \tag{12}$$

In diesem Ausdrucke sehen wir von dem Gliede $\frac{\dot{r}^2}{c^2}$ aus folgenden Gründen ab. Seine Größe läßt sich leicht berechnen und ist in Polarkoordinaten gleich

$$\frac{\dot{r}^2}{c^2} = \alpha \frac{e^2}{p} \sin^2 \varphi \tag{13}$$

p = Parameter der Bahn; e = Exzentrizität.

Für die Planeten unseres Systems ist e klein (für Merkur ist es nicht größer als 0,21), wir sind also berechtigt, das Quadrat der Exzentrizität zu vernachlässigen. Die Bewegungsgleichungen $\vec{F} = \frac{\overrightarrow{dJ}}{dt}$ haben in unserem Falle die Form:

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= f\left[\frac{x}{r} - 2\frac{\dot{x}\dot{r}}{c^2}\right]\left(1 + 2\frac{\alpha}{r}\right), \\ \ddot{y} &= f\left[\frac{y}{r} - 2\frac{\dot{y}\dot{r}}{c^2}\right]\left(1 + 2\frac{\alpha}{r}\right). \end{aligned}\right| \tag{14}$$

Für die Flächenintegrale und das Energieintegral erhalten wir in Polarkoordinaten

$$r^2\dot{\varphi} = A\left(1 - 2\frac{\alpha}{r}\right), \tag{15}$$

$$\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 = \frac{2\varkappa M}{r}\left(1 - 4\frac{H}{c^2}\right) - 2\alpha\frac{\varkappa M}{r^2} + 2H. \tag{16}$$

Die Differentialgleichung der Trajektorie hat die Form

$$\frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} = \frac{\varkappa M}{A^2} - \varrho\left(1 - 6\alpha\frac{\varkappa M}{A^2}\right), \tag{17}$$

$\varrho = \frac{1}{r}$. Es ergibt sich also eine Ellipse mit Präzessionsbewegung des Perihels. Da $\frac{\varkappa M}{A^2} = \frac{1}{p}$ ist, finden wir für die Perihelbewegung während eines Umlaufs des Planeten

$$\Delta = 3\frac{\alpha}{p} \tag{18}$$

im Einklang mit den üblichen Ergebnissen der allgemeinen Relativitätstheorie. Die Theorie von A. Bucherer führt zum Wert $2{,}5\frac{\alpha}{p}$ statt $3\frac{\alpha}{p}$.

§ 3. Gravitationsoptik. Es wurde eine Menge der Lichtenergie ε_0 betrachtet, die aus dem Unendlichen in ein Gravitationsfeld eintritt $W_0 = \varepsilon_0$.

Die Gravitationskräfte leisten dabei eine positive Arbeit, indem sie die Energie des Lichtbündels auf Kosten seiner potentiellen Energie vergrößern. Im Felde ist also $\varepsilon > \varepsilon_0$; ε_0 gilt für die Unendlichkeit. Der Energieerhaltungssatz muß in unserm Falle geschrieben werden:

$$d\varepsilon = -\frac{\varkappa M}{r^2}\frac{\varepsilon_0}{c^2}dr,$$

oder annähernd nach Integration

$$\varepsilon = \varepsilon_0\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right). \tag{19}$$

Es ist zu bemerken, daß diese Energie, die auf Kosten der potentiellen wächst, völlig analog der kinetischen Energie der gewöhnlichen Körper ist. Dieser Umstand gestattet, die Trajektorie des in das Schwerefeld eintretenden Strahles durch Anwendung des Prinzips der kleinsten Wirkung zu studieren.

Das Prinzip läßt sich als Variation des Integrals

$$\delta \int E_{\text{kin}}\, dt = 0$$

auffassen. In unserem Falle ist

$$\delta \int \varepsilon\, dt = \delta \int \frac{\varepsilon}{c}\, ds = 0. \tag{20}$$

Das erste Integral der Euler-Lagrangeschen Gleichung in unserem Falle ist:

$$\frac{\left(1 + 2\frac{\alpha}{r}\right) r^2}{\sqrt{\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 + r^2}} = D. \tag{21}$$

D ist die Länge des Lotes vom Attraktionszentrum auf die Asymptote zur Trajektorie des Lichtstrahls, oder angenähert der kürzeste Abstand der Trajektorie vom Zentrum. $D = r_0 = \frac{1}{\varrho_0}$. Es folgt dann

$$\frac{d^2\varrho}{d\varphi^2} + \varrho = 2\alpha\varrho_0^3 \tag{22}$$

Die Gleichung (22) ergibt eine Hyperbel $\varrho = \varrho_0 \cos(\varphi - \varphi_0) + 2\alpha\varrho_0^3$. Für die Ablenkung des Lichtstrahls erhalten wir

$$\delta = \frac{4\alpha}{r_0}. \tag{23}$$

Dies ist wieder eine Beziehung, die aus der allgemeinen Relativitätstheorie abgeleitet worden ist.

Bisher haben wir uns weder zugunsten der Quanten- noch der Wellentheorie des Lichtes ausgesprochen; es war dies unwesentlich, soweit wir nur die mechanischen Eigenschaften des Lichtstrahls behandelten, als diejenigen eines Stromes von Masse, die sich mit der kritischen Geschwindigkeit bewegt. Eine diskrete oder kontinuierliche räumliche Verteilung dieser Masse konnte in unseren Formeln keinen Ausdruck finden.

Wenn wir nun von der Mechanik zur eigentlichen Optik übergehen, ist eine weitere Hypothese erforderlich. Diese Zusatzhypothese wird von der Quantentheorie geliefert, indem der Zusammenhang von Energie und Frequenz gegeben wird

$$\varepsilon = h\nu. \tag{24}$$

Bis jetzt hatte ε die Bedeutung einer willkürlich herausgegriffenen Energiemenge im Lichtstrome. Indem wir uns nun auf die Energie eines Quants beschränken, sind wir berechtigt, dem letzteren auch eine bestimmte Frequenz zuzuschreiben.

Hiermit ergibt die Formel (19)

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right). \tag{25}$$

Also wächst die Frequenz des Lichtes im Gravitationsfelde mit der Annäherung an das Zentrum. Vorausgesetzt, daß ein Quant überall im Weltall mit der gleichen Frequenz ausgestrahlt wird (die Zeit betrachten wir als Invariante), kommt man zu dem Schlusse, daß ein Quant, welches sich vom Gravitationszentrum entfernt und den Gravitationskräften entgegenarbeitet, einen Teil seiner Energie — folglich auch einen Teil seiner Frequenz — verlieren muß.

Mittels eines Spektroskops wird sich eine Rotverschiebung eines von der Sonne herkommenden Quantes im Vergleich zu einem auf der Erde ausgestrahlten feststellen lassen.

Diese Erklärung der Rotverschiebung ergibt ebenfalls den Einsteinschen Wert (die Erklärung der Rotverschiebung in der vorliegenden Arbeit entspricht derjenigen von K. Schaposchnikow[1].

Die Beschränkung des Hasenöhrlschen Prinzips auf die kinetische und die Lichtenergie würde ganz andere Resultate liefern, die wir kurz angeben:

[1] loc. cit.

1. $c = \text{const}$; die Lichtgeschwindigkeit ist unabhängig von der Lage.
2. Die Masse des Körpers hängt nur von der Geschwindigkeit ab.
3. $\Delta = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{p}\,7''$ im Jahrhundert für Merkur.
4. $\delta = 2\,\frac{\alpha}{r_0}\,0{,}87''$ für den Sonnenrand.
5. Die Berücksichtigung der Quantentheorie würde dieselben Folgerungen für die Rotverschiebung liefern, wie wir sie in dieser Arbeit erhalten haben.

Zusammenfassung.

Der Theorie liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

1. Für alle materiellen Objekte (Körper, Lichtstrahlen) gelten der Impuls- und der Energieerhaltungssatz.
2. Die Newtonsche Gravitationskraft wirkt auf alle materiellen Objekte ein.
3. Nicht nur der kinetischen Bewegungsenergie, sondern auch der potentiellen Energie der Lage kommt eine Masse zu.

Aus diesen Annahmen folgen für die Perihelbewegung der Planeten und die Ablenkung des Lichtstrahls im Gravitationsfelde die von der allgemeinen Relativitätstheorie gegebenen Werte, jedoch im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume bei Invarianz von Raum und Zeit.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind auf der fünften Tagung der Russischen Physikalischen Assoziation in Moskau (Dezember 1926) mitgeteilt worden.

Kiew, Polytechnisches Institut, Physikalisches Forschungskatheder.

Absorptionskurve der Höhenstrahlung im Wasser.

(Bemerkungen zur Arbeit von E. Steinke: Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau.)

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Juni 1927.)

Es wurden Absorptionsmessungen der Höhenstrahlung im Wasser bei Balaklawa (Krim) ausgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate wurden zusammen mit den schon früher aus den Newa- und Onegaseemessungen erhaltenen durch eine Kurve veranschaulicht. Dieser Kurve entspricht der Absorptionskoeffizient $\mu_{H_2O} = (2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Einige Mißverständnisse über die Größe des Absorptionskoeffizienten im Wasser, welche sich auf unsere früheren Arbeiten beziehen, werden damit vollständig erklärt.

Die Ergebnisse von Steinke über die Abhängigkeit der Intensität der Höhenstrahlung vom Luftdruck und über die Richtung der Strahlung im Meeresniveau[1] stimmen nicht nur mit unseren eigenen Messungen sehr gut überein, sondern sind auch viel vollständiger als diese. Es treten jedoch in seiner Arbeit bei Erwähnung unserer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten einige Mißverständnisse auf, was wahrscheinlich durch die Kürze der Darstellung in unseren Artikeln zu erklären sein dürfte.

Der Absorptionskoeffizient $\mu_{H_2O} = (2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ wurde aus den Onegaseemessungen bei Benutzung des Ausdrucks

$$J_H = \tfrac{1}{2} J \int_0^{\pi/2} e^{-\mu H \sec\theta} \sin\theta \, d\theta$$

gewonnen, ebenso wie wir früher aus denselben Versuchen

$$\mu_{H_2O} = (3{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$$

bei Annahme des einfachen Exponentialgesetzes $J_H = \frac{1}{2} J e^{-\mu H}$ erhalten hatten[2]. Es folgt daraus, daß in Tabelle 9 in dem Artikel von Steinke (S. 601) in Spalte „Art der Messungen" die Worte „Richtungsmessungen" durch „Wassermessungen" und in Spalte „Bereich" die Werte „von 0 bis 1 m H_2O" durch „Meeresniveau bis 10 m H_2O" zu ersetzen sind. Was aber unsere Richtungsmessungen betrifft, so ergaben sie einen etwas anderen Koeffizienten, nämlich $(2\frac{1}{4} \pm \frac{1}{2}) \cdot 10^{-3}$, was auch an einer anderen Stelle (S. 594) in der Arbeit von Steinke angegeben ist.

---

[1] ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

[2] Dies ist auch in Meyer und Schweidler, Radioaktivität 1927, in der Tabelle S. 606 angeführt.

Im Gegensatz zu dem, was Steinke auf S. 599 aussagt, nämlich daß unsere Messungen bei gleichen Versenktiefen eine viel stärkere Absorption als diejenigen von Millikan ergaben, erhielten wir bei gleichen Versenktiefen (von der oberen Grenze der homogenen Atmosphäre gerechnet) nahezu dieselbe Absorption, wie Millikan. Durch die im Jahre 1925 von uns aus den Onegaseemessungen erhaltenen Punkte wurde unter der Annahme des Exponentialgesetzes eine Kurve gezogen, welche nach den Ergebnissen unserer Richtungsversuche nur unvollkommen der Wirklichkeit entsprach[1]. Man konnte vermuten, daß wir auf dem Onegasee zu wenig Punkte für eine genaue Konstruktion der Absorptionskurve erhalten hatten. Um die Zahl dieser Punkte zu vermehren, haben wir im Sommer 1926 im Schwarzen Meer bei Balaklawa (Krim) noch einige weitere Messungen ausgeführt. Diese Messungen wurden bei ruhigem Wetter teils in der Mitte der inneren Bucht von Balaklawa bei 25 m Wassertiefe, teils im Meer zwischen Kap Aija und Kap Fiolent einige Kilometer von der nächsten Küste entfernt (13 bis 15° Winkelabstand von allen ins Meer hineinragenden Felsen) bei 40 bis 70 m Wassertiefe ausgeführt. Die Wassertemperatur in 50 m Tiefe betrug 11° C. Unser Kolhörster-Elektroskop wurde von einem Segelboot aus an einer Kette versenkt. Es arbeitete stets mit der kleineren Empfindlichkeit[2].

Schwarzes Meer, 23. bis 29. Juli 1926.

Juli 1926	Ort	Versenktiefe in m	Mittlere Stromstärke
23., 25., 26.; 5 bis 8h .	Meer	0,00	96
27., 29.; 6 bis 9h . . .	„	0,90	82
28.; 10 bis 15h	Bucht	0,90	81
28.; 16 bis 20h	„	1,50	75
29.; 9 bis 11h	Meer	3,25	64

In der Kurve der Fig. 1 sind zu den schon früher von uns[3] und von Millikan[3] angegebenen Punkten diejenigen der Tabelle hinzugefügt. Luftdruckeinflüsse sind dabei unberücksichtigt geblieben, weil, wie bei

[1] ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926, siehe Ende S. 621.

[2] Ebenda **35**, 299, 1925.

[3] L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925, Tabelle S. 301; **39**, 146, 1926, S. 148, Zeile 2 von unten. R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 851, 1926, S. 856, Tabelle 1 (Messungen mit dem „the more reliable" Elektroskop Nr. 3). Alle Millikanschen Ergebnisse sind nach Abzug der Eigenstrahlung des Elektroskops $J_\infty = 3{,}65$ mit dem konstanten Zahlenfaktor 30 multipliziert; von allen unseren Angaben ist $J_\infty = 44$ abgezogen.

uns, so auch bei Millikan entsprechende Angaben fehlten. Wie aus dieser Kurve zu ersehen ist, stehen unsere neuen Angaben keineswegs im Widerspruch zu den früheren, ebenso befinden sich die aus der Arbeit von Millikan entnommenen Punkte in guter Übereinstimmung mit den unserigen. Der aus dieser Kurve nach dem Ausdruck

$$J_H = \tfrac{1}{2} J \int_0^{\pi/2} e^{-\mu H \sec\theta} \sin\theta \, d\theta$$

berechnete Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung im Wasser ergibt sich zu $(2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$, was mit dem aus den Onegaseemessungen allein erhaltenen Koeffizient $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ übereinstimmend angesehen werden kann, da die Differenz beider Größen vollständig innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt.

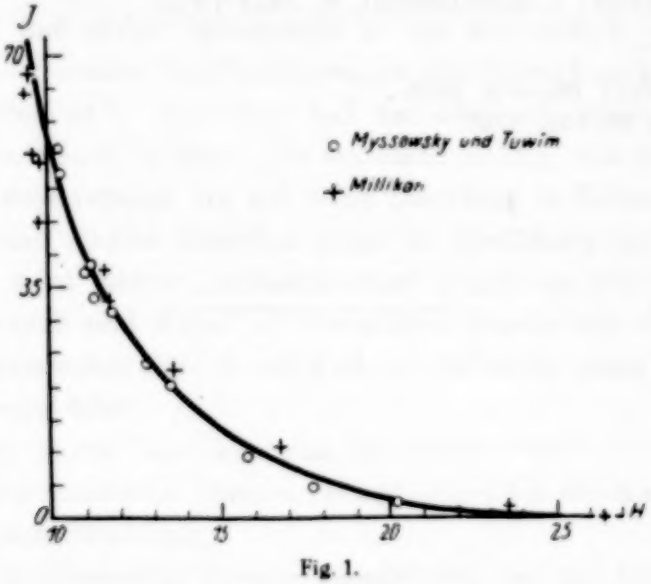


Fig. 1.

Es ist noch ein Mißverständnis zu erklären. Unsere Arbeit über den Einfluß des Luftdrucks auf die Intensität der Höhenstrahlung, „Barometereffekt" nach der Ausdrucksweise von Steinke, wurde im Oktober 1926 veröffentlicht[1]. Ebenda wurde der Einfluß von Barometerschwankungen auf die feinen Versuche über die etwaige Existenz einer bevorzugten, z. B. zur Milchstraße weisenden Richtung bei der Höhenstrahlung im Weltraum besprochen[2]. Es erhellt daraus, daß man auf S. 599, wo die Resultate von Steinke über Intensitätsschwankungen

[1] ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926.
[2] Ebenda S. 150.

der Höhenstrahlung von ihm selbst als Bestätigung unserer diesbezüglichen Angaben angeführt werden, nicht auf unsere Richtungsmessungen[1], sondern auf unsere Schwankungsmessungen[2] bezug nehmen muß. Die Resultate von Steinke, welche zeigen, daß die auf gleichen Luftdruck bezogene Intensität der Höhenstrahlung keinen merklichen Schwankungen zu unterliegen scheint, sind von großer Bedeutung für die Frage nach dem Ursprung der Höhenstrahlung. Es ist bedauerlich, daß eben bei der Darstellung dieser wichtigen Frage, ein offenbar zufälliger Fehler zugelassen wurde, welcher indessen das Verstehen ziemlich erschweren kann.

Als Ergebnis dieser Bemerkungen erhalten wir eine erfreuliche Übereinstimmung zwischen den wesentlichsten Resultaten von Steinke, Millikan und uns, was die einzelnen Messungen noch mehr als gesichert anzusehen gestattet.

Leningrad, Radiuminstitut, 6. Juni 1927.

---

[1] ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.
[2] Ebenda **39**, 146, 1926.

Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und der Erfahrung bei Wärmestrahlung. II.

Von **Z. Klemensiewicz** in Lwów.

(Eingegangen am 16. Juni 1927.)

Es werden die Schlüsse diskutiert, die aus den experimentell bestätigten Strahlungsgesetzen gezogen werden können. Es wird gezeigt, daß die allgemeinen mechanischen Gesetze überhaupt zu keiner Strahlungsformel führen, und daß diese erst durch die Wahl eines speziellen Oszillators bedingt wird.

Mein erster Aufsatz über diesen Gegenstand[1] hat Bemerkungen seitens des Herrn Smekal[2] hervorgerufen, in denen er zunächst darauf hinweist, daß es schon früher bekannt war, daß weder auf isolierte Wellen im leeren Raum, noch auf im evakuierten Spiegelgefäß befindliche stehende Wellen statistische Betrachtungen angewendet werden dürfen. Ich gebe recht gern zu, daß dieser Standpunkt in den mir damals unbekannten, kurz vorher erschienenen Veröffentlichungen des Herrn Smekal mit aller Klarheit vertreten ist[3]. Herr Smekal hat aber aus diesem Tatbestand den von mir gezogenen Schluß: „Es sei nicht richtig, daß die klassische Theorie schon dort versagt, wo nur reine Strahlung in Betracht kommt", nicht gezogen und scheint denselben sogar für überflüssig und irreführend zu halten. Er zieht meiner „unbestimmten" Folgerung den mehrfach — z. B. von Einstein und Hopf — erbrachten Beweis vor, daß eine Anwendung der klassischen Theorie auf Materie sicher zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führt.

Ich möchte zuerst bemerken, daß die beiden Sätze:

I. Die klassische Theorie versagt schon bei der Anwendung auf reine Strahlung,

II. Die klassische Theorie versagt erst bei der Anwendung auf Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung,

voneinander völlig unabhängig sind.

Sowohl positive wie negative Antwort auf jeden der Sätze hat aber positiven Wert als wichtiger Ausgangspunkt für die Theorie, und zwar ist in dieser Beziehung eine Antwort auf I ebenso lehrreich wie eine solche auf II.

---

[1] Z. Klemensiewicz, ZS. f. Phys. **39**, 151, 1926.

[2] A. Smekal, ebenda **40**, 163, 1927.

[3] Derselbe, Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910. Allerdings habe ich diese Ansicht schon seit Jahren ausgesprochen, so z. B. in dem auf der Versammlung polnischer Physiker in Warschau im Jahre 1922 gehaltenen Vortrag.

Ich möchte jetzt die Frage untersuchen, in welchem Grade eine „legitime" Ableitung der Rayleigh-Jeansschen Strahlungsformel nur auf Grund der klassischen Mechanik und Elektrodynamik ausführbar ist.

Diese Behauptung wird wohl von der Mehrzahl der Physiker mit einem festen Ja beantwortet und demgemäß aus dem Versagen dieser Formel auf die unumgängliche Notwendigkeit geschlossen, eine andere Mechanik auf die Vorgänge der Wärmestrahlung anzuwenden, wobei aber unklar bleibt, warum man doch einen wichtigen Teil der Strahlungsgesetze aus der klassischen Theorie ableiten kann.

Ich möchte darum eine andere Auffassung vorschlagen:

1. Es ist unmöglich, auf Grund der klassischen Mechanik und Elektrodynamik allein zu irgendwelchen Strahlungsformeln zu gelangen; zu der Rayleigh-Jeansschen ebensowenig wie zu der Planckschen. Die klassische Mechanik führt nämlich mit Hinzuziehung der Elektrodynamik nur zu dem auch thermodynamisch begründbaren Satz, daß die monochromatische Strahlungsdichte eine Funktion von $\frac{\nu}{T}$ ist,

$$u = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right).$$

Die Gestalt dieser Funktion kann aber nicht aus den allgemeinen Gesetzen gefolgert werden.

2. Um sie zu finden, muß man einen speziellen und zunächst hypothetischen Ansatz über den Mechanismus der Emission und der Absorption machen, der aus keinem mechanischen Satze mit Notwendigkeit folgt. Das Wesentliche dieses Ansatzes liegt in der Wahl eines bestimmten Oszillatormodelles. Hat man die Wahl getroffen, so gelangt man weiter, und zwar mit einem monochromatischen, harmonischen Oszillator zu der Rayleigh-Jeansschen Formel, mit einem Oszillator von der Gleichung $\varepsilon = h\nu$ zu der Wienschen Formel, und erst mit einem Oszillator von der Gleichung $\varepsilon = ph\nu$ zu der Planckschen [1].

Dies ist wesentlich. Bisher hat man nämlich daran festgehalten, daß der Oszillator willkürlich gewählt werden kann, und daß man immer mit der klassischen Mechanik zu der Rayleigh-Jeansschen, mit der Quantenmechanik zur Planckschen Strahlungsformel gelangt. Diese Auffassung hat verschiedene Ursachen gehabt. Erstens hat Planck die strahlende Materie mit einer sehr großen Anzahl von monochromatischen Oszillatoren von jeder möglichen Frequenz ausgestattet gedacht und dann

[1] Z. Klemensiewicz, C. R. **171**, 1210, 1920.

diese Oszillatoren analog den Gasmolekülen behandelt, worauf er mit der klassischen Mechanik zur Rayleigh-Jeansschen und mit einem Quantenansatz zu seiner eigenen Formel gelangt ist. Andererseits aber schien es früher möglich, auch ohne irgendwelche Materie dasselbe Resultat zu erreichen.

3. In Wirklichkeit hat man immer nur eine Art, nämlich monochromatische, harmonische Oszillatoren postuliert[1]. Nun ist man zwar historisch, aber nicht logisch berechtigt, diesen Oszillator als der klassischen Mechanik allein adäquat zu betrachten. Denn es sind mit dieser Mechanik auch Oszillatoren behandelt worden, bei denen die Frequenz eine Funktion der Energie ist. Man braucht nur an das triviale Gravitationspendel bei endlicher Schwingungsbreite oder an das Rayleighsche Pendel mit stetig veränderlicher Länge zu denken.

Wenn also die Wahl eines harmonischen, monochromatischen Oszillators eine durch Erfahrung widerlegte Strahlungsformel ergibt, so soll daraus nur gefolgert werden, daß ein solcher Resonator als Strahlungsquelle nicht in Betracht kommt, und nicht, daß die klassische Mechanik versagt. Denn auch die Quantenmechanik führt bei ungeeigneter Oszillatorwahl zu der Wienschen Formel, die ebenso unrichtig — nur in entgegengesetzter Richtung — ist wie die Rayleigh-Jeanssche.

4. Sobald man — und dies ist ja auf Grund unserer Kenntnisse über den Atombau längst zwingend — den a priori gegebenen monochromatischen Planckschen Oszillator als nicht existierend fallen läßt, und da es andererseits klar ist, daß die Molekularbewegung die Energiequelle der Wärmestrahlung bildet, so bleibt nichts anderes übrig, als nach einem Ansatz zu suchen, der die Frequenz mit der Energie verbindet. Da die Strahlung erfahrungsgemäß mit der Temperatur zu höheren Frequenzen wandert, so kann die Frequenz nur mit einer positiven Potenz der Energie verknüpft werden. Dann ist aber die Quantenbedingung auch nach der alten Mechanik ganz plausibel.

Die Aufgabe der neuen Mechanik ist es dagegen, ohne Hinzuziehung irgendwelcher Erfahrung nur auf Grund einer Atombautheorie zu demselben Resultat zu gelangen. Es wäre also prinzipiell verfehlt, die Quantenmechanik der klassischen Mechanik irgendwie entgegenzustellen.

Lwów, I. Physik. Institut der Technischen Hochschule.

[1] So z. B. in der mehrfach zitierten Arbeit von Einstein und Hopf.

Über die heutzutage populärsten Erklärungen der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 13. Juni 1927.)

Es wird die „Blitzstrahlhypothese" einer eingehenden Kritik unterzogen, wobei sich herausstellt, daß diese Hypothese zurückgewiesen werden muß. Auch die Hypothese des Bombardements der Erde durch eine extreme β-Strahlung scheint unhaltbar zu sein; desgleichen T. Schlomkas „Influenzhypothese". Der Verfasser glaubt, daß nur die Hypothese der spontanen Protonenvernichtung akzeptiert werden könne, aber freilich nicht in der Form, wie sie von W. F. G. Swann aufgestellt worden ist.

Die Blitzstrahlhypothese. Vor kurzem sagte A. Wigand über die Frage der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung: „Es scheint mir aber, daß eine recht naheliegende Möglichkeit nicht ernsthaft genug ins Auge gefaßt worden ist, nämlich der Elektrizitätstransport von der Atmosphäre zur Erde durch die Gesamtheit der Blitze"[1]. Wigand weist auf Messungen an magnetisierten Gesteinen nahe bei Blitzeinschlägen hin; dabei habe sich erwiesen, daß in den meisten Fällen negative Elektrizität der Erde zugeführt worden sei. Dasselbe sollen auch Beobachtungen der plötzlichen Feldänderungen bei Blitzschlägen beweisen[2]. Die Hypothese, daß der Blitzstrom für die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung sorgt, erkläre zwei merkwürdige Perioden des luftelektrischen Feldes: 1. eine einfache 24 stündige Hauptwelle, die nicht nach Ortszeit, sondern nach Universalzeit verläuft, und 2. eine 11 jährige Periode, die mit der Sonnenfleckentätigkeit zusammenhängt[3]. Bekanntlich fällt das Hauptmaximum der Gewitterhäufigkeit zwischen Mittag und Abend nach Ortszeit. Nun liegen die hauptsächlichen Gebiete der Gewittertätigkeit in Neuguinea, in Niederländisch-Indien, in Afrika und in Mittel- und Südamerika. Also beginnt in den Morgenstunden (nach Greenwicher Zeit) die Gewittertätigkeit der ganzen Erde zu steigen, infolge des ortszeitlichen Nachmittagsmaximums in Neuguinea und in Niederländisch-Indien. Die (absolute) Gewittertätigkeit der ganzen Erde steigt dann immer weiter, erreicht ihr Maximum und fällt wieder ab. Denselben Gang muß auch das Potentialgefälle der Atmosphäre aufweisen, wenn die Erde ihre negative Ladung durch die Blitze erhält.

---

[1] Phys. ZS. **28**, 65, 1927.
[2] Ebenda S. 66.
[3] Ebenda S. 68.

Auch die 11jährige Periode ließe sich ungezwungen erklären, da ja die Gewittertätigkeit von der Sonnenfleckentätigkeit abhängt.

Neuerdings haben B. F. J. Schonland und J. Craib in Südafrika Beobachtungen über den Wechsel des elektrischen Feldes nach einem Blitzschlag gemacht[1]. Sie sind zu dem Schluß gekommen, daß bei Gewitterwolken der obere Teil positiv geladen sei, der untere negativ, daß also durch die meisten Blitze negative Elektrizität der Erde zugeführt werde.

Diese Schlußfolgerungen sind von G. C. Simpson einer ausführlichen Kritik unterzogen worden[2]. Er weist dabei nach, daß Schonland und Craib (und auch andere) ihre Beobachtungen falsch interpretiert haben. Simpson sagt: „Measurements of field-change alone are extremely ambiguous ... The branching of a lightning flash is a sure indication of the current in the discharge; for the branches are always directed away from the region of positive electricity ...[3]. In einem früheren Artikel erwähnt Simpson 442 Blitzphotographien, welche beweisen, daß die niedrigen Wolken, von denen die Blitze ausgingen, meistens positiv geladen waren[4].

Die Beobachtungen an magnetisierten Gesteinen liefern keinen sicheren Beweis für das Überwiegen der aufwärts gehenden Blitzstromrichtungen. Es kann nämlich die Wirkung schwächerer Blitzäste entgegengesetzter Stromrichtung (bei starker Verästelung) der Beobachtung entgangen sein. Wigand selbst spricht von einer solchen Möglichkeit[5].

H. Maurer erwähnt zehn Fälle, in denen man bei Gewittern auf dem Meere die Blitzrichtung nach der Magnetisierung des Schiffes feststellen konnte. In allen zehn Fällen war der positive Strom von der Wolke zur Erde (d. h. zum Meere) gerichtet[6].

Auch vom theoretischen Standpunkt aus ist ein Überwiegen der aufwärts gehenden Blitzstromrichtungen wenig wahrscheinlich. Vor kurzem sagt A. Stäger, daß von den vielen Gewittertheorien nur ganz wenige der exakten Kritik standhalten. Von diesen wenigen nennt er an erster Stelle die Lenard-Simpsonsche Theorie[7]. Nach dieser Theorie werden von den Regentropfen durch die aufsteigende Luftströmung kleine Teilchen abgerissen. Letztere sind negativ geladen, während der übrige Teil positive Ladung erhält. Natürlich werden dabei die kleinen

---

[1] Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 229—243, 1927.
[2] Ebenda S. 376—401.
[3] Ebenda S. 401.
[4] Ebenda **111**, 67, 1926.
[5] l. c. S. 66.
[6] Phys. ZS. **28**, 211 f., 1927.
[7] Gerlands Beiträge zur Geophysik **16**, 307, 1927.

negativen Tröpfchen höher steigen als die größeren und schwereren positiven Tropfen. Darum müssen die oberen Teile der Wolken negativ geladen sein, die unteren positiv. Da die meisten Blitze, welche die Erde erreichen, natürlich von den unteren Teilen der Wolken ausgehen, so ist es schwer anzunehmen, daß dadurch die Erde einen Überschuß an negativer Elektrizität erhalten sollte.

Was die 24 stündige Periode des luftelektrischen Feldes anbetrifft, so sind auch andere Erklärungen als die Wigandsche denkbar. Der größte Abfluß der negativen Erdelektrizität findet an erhöhten Stellen der Erdoberfläche statt. Eine besonders große Rolle werden dabei die Berge Zentralasiens spielen, dann die Kordilleren. Nach F. Sanford hat die Sonne eine hohe negative Eigenladung, welche eine merkliche Influenzwirkung auf der Erde ausübe[1]. Wenn also die Sonne über den erwähnten Bergen steht, dann wird ihre elektrostatische Abstoßungskraft den Abfluß der negativen Erdelektrizität an den wichtigsten „Abflußstellen" vermindern; dadurch muß die negative Ladung der ganzen Erde steigen. Vielleicht könnte man auf diese Weise die 24 stündige Periode des luftelektrischen Feldes erklären.

Ich erwähne hier noch die Meinung von C. Chree: „A term in the diurnal variation following universal time is not perhaps impropable a priori. The earth's surface varies notably in different zones, and they may be regions, e. g. the Himalayas, which exercise a dominant influence on the diurnal flow of the air-earth current on land"[2].

Das atmosphärische Potentialgefälle hängt von der Leitfähigkeit der Luft ab. Nun findet Rose Stoppel bei ihren Beobachtungen auf Island eine Tagesperiodizität der Leitfähigkeit der Luft; daneben auch noch eine Jahresperiodizität[3]. Die Versuche wurden in geschlossenen Räumen ausgeführt, so daß an einen Einfluß des Lichtes, der Temperatur, der Feuchtigkeit oder des Luftdruckes nicht zu denken war. Bemerkenswert war noch die erhebliche Verringerung der Leitfähigkeit während des Nordlichtes. R. Stoppel meint, daß irgend ein noch unbekannter (vermutlich kosmischer) Faktor die Leitfähigkeit der Luft beeinflusse. Sollte nicht derselbe Faktor auch beim Zustandekommen der 24 stündigen und 11 jährigen Periode des luftelektrischen Feldes eine Rolle spielen?

---

[1] Phys. Rev. (2) **17**, 515, 1921; Bulletin of the Terrestrial Electric Observatory of Fernando Sandford (Palo Alto) **1**, 28 ff., 1923; **4**, 13 ff., 1927. Vgl. auch meinen Artikel in ZS. f. Phys. **43**, 591—596, 1927.

[2] Nature **118**, 894, 1926.

[3] Phys. ZS. **27**, 755—761, 1926.

Wenn bei einem Gewitter die Erde einen Überschuß an negativer Elektrizität gleich $-E$ erhält, so muß $+E$ positiver Elektrizität in der Luft bleiben. Von $+E$ gehen $4\pi E$-„Kraftlinien" aus. Wäre kein Leiter in der Nähe, dann müßten alle diese Kraftlinien gleichmäßig nach allen Seiten gerichtet sein. Da aber die Erde ein Leiter ist und sich relativ nahe zu $+E$ befindet, werden fast alle $4\pi E$-Kraftlinien zur Erde gerichtet sein und an der Erdoberfläche endigen. Dadurch wird beinahe die ganze der Erde zugeführte negative Elektrizitätsmenge $-E$ festgehalten; sie kann sich also nicht rasch über die ganze Erdoberfläche verbreiten.

Wigand sagt: „Während sich die der Erde zugeführte Blitzladung schnell gleichmäßig verbreiten wird, kann dies für die etwa im Gewitter gebildeten Luftraumladungen nicht der Fall sein"[1]. Nach dem oben Gesagten ist dies nicht richtig: die der Erde zugeführte negative Elektrizität kann sich nicht schnell und gleichmäßig verbreiten, sondern ist gezwungen, mit der positiven Luftelektrizität Schritt zu halten.

Die „Beweglichkeit" der positiven Luftionen ist nicht groß: selbst in den höheren Schichten der Troposphäre und bei einem Felde von 100 Volt/m wird die Ionengeschwindigkeit nur einige $cm.sec^{-1}$ betragen[2]. Sollte die positive Luftelektrizität an kleine Wassertröpfchen gebunden sein, so muß die „Beweglichkeit" noch geringer angenommen werden. Es ist aber gar nicht anzunehmen, daß ein Feld von 100 Volt/m in horizontaler Richtung eine große Ausdehnung über der Erdoberfläche haben kann. Wenn also die bei einem Gewitter entstandene positive Luftelektrizität sich in horizontalen Richtungen über einen großen Teil der Erdoberfläche verbreitet, kann dies nur durch Winde geschehen.

Der weitaus größte Teil der Gewitter findet in den Tropen statt; dort müßte also die Erde den größten Teil ihrer negativen Ladung erhalten. Doch die in den Tropen der Erde zugeführte negative Elektrizität wird von der gleichgroßen Menge entstandener positiver Luftelektrizität festgehalten. Erst wenn durch Winde die positive Luftelektrizität aus den Tropen in die höheren Breiten getragen wird, kann sich eine annähernd gleiche Menge negativer Erdelektrizität bis dorthin verschieben. Je weiter sich diese beiden getrennten Elektrizitäten von den Tropen entfernen, desto mehr haben sie Zeit, sich zu neutralisieren. Man müßte also annehmen, daß die negative Flächenladung (und also auch das vertikale luftelektrische Feld) mit der Entfernung von den Tropen

[1] l. c. S. 69.

[2] Über die Beweglichkeit der Luftionen vgl. A. M. Tyndall und G. C. Grindly, Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 358—364, 1926.

immer kleiner werde. Diese Schlußfolgerung steht aber in vollem Widerspruch mit der Beobachtung.

Vor kurzem ist es P. Idrak gelungen, mit einem Pilotballon eine Höhe von 20 km zu erreichen, also weit in die Stratosphäre einzudringen[1]. Das vertikale Potentialgefälle betrug in 4 km Höhe 10,4 Volt/m und nahm nach oben ständig ab, so daß es in 8 km Höhe nur 2,3 Volt/m betrug. In größeren Höhen nahm das Potentialgefälle wieder zu und erreichte sogar eine Größe von 30 bis 40 Volt/m. In noch größeren Höhen wurde es wieder kleiner: in 16 km Höhe betrug es 12 Volt/m und in 19 km nur 1,2 Volt/m.

Wie soll man aber dies bedeutende luftelektrische Feld in der Stratosphäre vom Standpunkt der „Blitzstrahlhypothese" erklären? — Merkliche vertikale Luftströmungen sind in der Stratosphäre nicht anzunehmen. Deshalb werden die positiven Ionen der Troposphäre durch das in der Stratosphäre herrschende Feld verhindert sein, dort einzudringen. Vom Standpunkt der „Blitzstrahlhypothese" müßte das vertikale luftelektrische Feld oberhalb der Troposphäre gleich Null sein. Wir wären also gezwungen, die wenig wahrscheinliche Annahme zu machen, daß das Potentialgefälle in der Troposphäre und in der Stratosphäre durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werde: in der Troposphäre durch die Gewittertätigkeit, in der Stratosphäre auf irgend eine unbekannte Weise.

Auf Grund alles Gesagten glaube ich schließen zu dürfen, daß sich die „Blitzstrahlhypothese" wohl kaum aufrechterhalten läßt.

Hypothese des Bombardements der Erde durch extreme β-Strahlung. W. F. G. Swann hat die Hypothese aufgestellt, daß die „durchdringende Höhenstrahlung" Elektronen von den Luftmolekülen abtrenne und gegen die Erde schleudere. Auf diese Weise erhalte letztere ihre negative Ladung[2]. Diese Elektronen würden aber bei ihrer Bewegung durch die Luft eine so große Ionenmenge erzeugen, welche allen Beobachtungen widerspricht. Darum nimmt Swann an, daß extrem schnelle Elektronen keine Ionisation hervorrufen. Nach Swanns Untersuchung ist die dazu notwendige minimale Geschwindigkeit nur um 45 m . sec^{-1} geringer als die Lichtgeschwindigkeit[3].

Wenn wir mit m_0 die Ruhemasse des Elektrons bezeichnen, mit v seine Geschwindigkeit und mit c die Lichtgeschwindigkeit, so ist die kinetische Energie des Elektrons gleich $m_0 c^2 [(1 - v^2/c^2)^{-1/2} - 1]$. Wir

[1] C. R. **182**, 1634 f., 1926.
[2] Phys. Rev. (2) **9**, 555—557, 1917.
[3] Phil. Mag. (6) **47**, 311, 1924.

setzen $m_0 = 9 \cdot 10^{-28} g$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm . sec^{-1}, $v = (3 \cdot 10^{10} - 4500)$ cm . sec^{-1} und erhalten für die kinetische Energie etwa 0,001 48 Erg. Die Erde muß zur Aufrechterhaltung ihrer negativen Ladung 1500 Elektronen in der Sekunde auf 1 qcm erhalten, wodurch ihr $1500 \cdot 0{,}001\,48 = 2{,}22$ Erg/(cm^2 . sec) zugeführt wird.

Damit einem Elektron durch die Höhenstrahlung 0,001 48 Erg zugeführt werden kann, muß das Energiequantum $h\nu$ etwa $2 \cdot 0{,}001\,48 = 0{,}002\,96$ Erg betragen[1], was einer Wellenlänge von $\lambda = 6{,}64 \cdot 10^{-14}$ cm entspricht. Diese Wellenlänge ist rund 60 mal kürzer als die von Millikan bei der Höhenstrahlung tatsächlich beobachtete kürzeste Wellenlänge, welche $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm betrug[2].

Eine Strahlung von $\lambda = 6{,}64 \cdot 10^{-14}$ cm muß natürlich sehr viel „durchdringender" sein als gewöhnliche Höhenstrahlung von $\lambda = 3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm. Nehmen wir an, daß $^1/_{30}$ der Energie dieser hypothetischen extremen Strahlung von der irdischen Atmosphäre absorbiert werde (was bei $\lambda = 6{,}64 \cdot 10^{-14}$ cm wohl eher eine zu große als zu kleine Absorption bedeutet). Diese absorbierte Energie setzt eine bestimmte Zahl Elektronen in Bewegung und erteilt ihnen dabei, wie wir oben gesehen haben, 2,22 Erg . cm^{-2} . sec^{-1}. Dann muß die ganze Strahlung einen Energiestrom von $30 \cdot 2{,}22 = 66{,}6$ Erg . cm^{-2} . sec^{-1} darstellen. Dieser Energiestrom wird recht tief in die Erde eindringen und sich dort schließlich in Wärme verwandeln. Da im Innern der Erde die Wärmemenge natürlich nicht ständig wachsen kann, muß angenommen werden, daß durch Wärmeleitung 66,6 Erg . cm^{-2} . sec^{-1} von innen zur Erdoberfläche befördert werden (und dann schließlich in den Weltenraum ausstrahlt). Nun wissen wir aber, daß in Wirklichkeit die Erde durch Wärmeleitung im ganzen etwa $6 \cdot 10^{12}$ cal . sec^{-1} verliert[3], was etwa 50 Erg . cm^{-2} . sec^{-1} ausmacht. Also müßte durch unsere hypothetische extreme Höhenstrahlung ins Innere der Erde mehr Energie zugeführt werden, als durch Wärmeleitung tatsächlich abgeführt wird. Dieses Resultat ist für Swanns Hypothese sehr bedenklich, besonders wenn

---

[1] R. A. Millikan und G. H. Cameron sagen nämlich über die Höhenstrahlung: „... the act of scattering of these very high frequency rays consists merely in taking half the energy of the light quant and transferring it to a recoil electron, both this new light-quant and the electron moving practically straight forward in the direction of the original beam, each with half the original energy". [Phys. Rev. (2) **28**, 865, 1926.]

[2] Phys. Rev. (2) **28**, 866, 1926.

[3] O. Hahn, „Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde?", S. 58. Berlin 1926.

man in Betracht zieht, daß die Entstehung der oben erwähnten $6 \cdot 10^{12}$ cal. sec^{-1} völlig genügend durch radioaktive Prozesse erklärt werden kann. Es ist nicht einmal wahrscheinlich, daß ein merklicher Teil des Wärmeverlustes der Erde durch Absorption unserer hypothetischen extremen Höhenstrahlung gedeckt werden könnte: sonst müßten wir dies ja an einer Veränderung der geothermischen Tiefenstufe mit der Tiefe wahrnehmen.

H. Benndorf erklärt die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung durch die hypothetischen Bauerschen Ströme[1]. Nach Bauer kann man in roher Annäherung annehmen, daß in die nördliche Polarkappe (gerechnet vom Pol bis zu dem 45. Breitengrad) ein Zustrom negativer Elektrizität von $1{,}94 \cdot 10^6$ Amp. erfolge, in die südliche einer von $1{,}60 \cdot 10^6$ Amp., und in der Äquatorialzone ein Abstrom negativer Elektrizität von $3{,}54 \cdot 10^6$ Amp. Der Zustrom negativer Elektrizität ist also scheinbar genau gleich dem Abstrom. Trotzdem wäre es nicht undenkbar, daß der Zustrom negativer Elektrizität etwas größer sei als der Abstrom. Eine Differenz von etwa 1000 Amp. würde zur Aufrechterhaltung der negativen Erdladung genügen.

Benndorf nimmt an, daß die Bauerschen Ströme durch extrem schnelle β-Strahlen erklärt werden können, welche keine Ionisierung der Luft hervorrufen. Die Bauersche Stromdichte ist aber etwa 10000 mal größer als die normale vertikale Leitungsstromdichte in der Luft. Also werden die Bauerschen Ströme der Erde (in den Polarkappen) etwa $1{,}5 \cdot 10^7$ Elektronen pro Quadratzentimeter und Sekunde zuführen. Damit ein Elektron die Luft nicht merklich ionisiere, muß seine kinetische Energie mindestens 0,00148 Erg betragen; also werden die Bauerschen Ströme der Erde mindestens $1{,}5 \cdot 10^7 \cdot 0{,}00148 = 22200$ Erg. cm^{-2}. sec^{-1} kinetischer Energie zuführen, welche sich in größeren Tiefen in Wärme verwandeln muß. Dies ist aber ganz unmöglich: dadurch müßte ja in der Erde über 400 mal mehr Wärme erzeugt werden, als durch die Wärmeleitung zur Oberfläche abgeführt wird.

Andere Einwände gegen Benndorfs Hypothese sind von J. Koenigsberger und O. Hecker[2] und von Adolf Schmidt[3] gemacht worden.

Auch sind alle Versuche, eine extreme β-Strahlung experimentell nachzuweisen, bis jetzt vergeblich geblieben[4].

---

[1] ZS. f. Geophys. **1**, 147—152, 1924/1925; Phys. ZS. **26**, 81—91, 1925.
[2] ZS. f. Geophys. **1**, 152—159, 1924/1925.
[3] Ebenda S. 281—284.
[4] Vgl. W. F. G. Swann, Journ. Frankl. Inst. **203**, 11—33, 1927.

Auf Grund alles Gesagten scheint mir eine Erklärung der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung durch hypothetische extreme β-Strahlung sehr bedenklich zu sein.

Influenzhypothese. Theodor Schlomka rechnet mit der Möglichkeit, daß die negative Oberflächenladung der Erde eine „Influenzladung" sei[1]. Solange man keine genauen Werte des Potentialgefälles aus den Polargebieten hat, könnte man ja vermuten, daß dort die Erdoberfläche positiv geladen sei. In unseren Breiten nimmt das Luftpotential mit der Höhe gewöhnlich zu (positives Potentialgefälle). In den Polargegenden müßte nach Schlomkas Hypothese das Umgekehrte stattfinden (negatives Potentialgefälle).

Schlomkas Hypothese scheint aber durch die Beobachtungen bei der letzten Polarfahrt der „Maud" (1918 bis 1925) widerlegt worden zu sein. H. U. Sverdrup berichtet nämlich, daß das Potentialgefälle nur einmal bei einem Schneefall negativ war; sonst war es immer positiv, und zwar von normaler Größe[2]. Das Potentialgefälle zeigte auch die bekannte 24stündige Periode: es erreichte seinen höchsten täglichen Wert, wenn die Sonne südlich vom nördlichen Magnetpol stand, ein Resultat, welches für alle anderen Ozeane schon früher nachgewiesen war[3].

Übrigens bezeichnet Schlomka seine Hypothese als eine „zunächst ziemlich unwahrscheinliche Annahme".

Hypothese der spontanen Protonenvernichtung. W. F. G. Swann stellt die Hypothese auf, daß unsere gewöhnlichen elektrostatischen und elektrodynamischen Gesetze nicht absolut richtig seien, daß sie gewisser (wenn auch ganz kleiner) Abänderungen bedürfen. So z. B. nimmt Swann an, daß die negative Elektrizität von der positiven etwas stärker angezogen werde als die positive von der negativen. „Thus assumption would apparently give up the law of action and reaction ..."[4]. Auf Grund solcher Voraussetzungen kommt Swann zu dem Schluß, daß bei rotierenden Körpern eine langsame Vernichtung der positiven Elektrizität zustande kommen müsse, wodurch langsam, aber ununterbrochen negative Elektrizität frei werde. Dadurch glaubt Swann die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung erklären zu können[5].

---

[1] ZS. f. Geophys. **2**, 330 f., 1926.
[2] Ebenda **3**, 96, 1927.
[3] Naturwiss. **15**, 344, 1927.
[4] Journ. Frankl. Inst. **201**, 162, 1926.
[5] Ebenda **201**, 169 f. Swann sagt dabei, daß schon im Jahre 1916 G. C. Simpson die Möglichkeit einer spontanen Entstehung von negativer Elektrizität im Innern der Erde erwähnt habe. Leider ist mir der betreffende Artikel (Monthly Weather Review **44**, 121, 1916) unzugänglich.

Mir scheinen Swanns Annahmen sehr bedenklich zu sein. Nehmen wir beispielsweise zwei mit einem Isolator fest verbundene, aber sich nirgends unmittelbar berührende Leiter. Mag dem einen Leiter eine positive Ladung mitgeteilt werden, dem anderen eine negative. Sollte nun die negative Elektrizität von der positiven etwas stärker angezogen werden als die positive von der negativen, so müßte sich (bei Abwesenheit von Reibung und anderen äußeren Kräften) das ganze System von selbst in Bewegung setzen, und zwar mit immer wachsender Geschwindigkeit. Dies widerspricht aber dem Gesetz der Erhaltung des Impulses und dem Gesetz der Erhaltung der Energie.

Vor kurzem habe ich meine eigene Hypothese aufgestellt. Ich nehme zwar auch an, daß im Innern der Erde die positive Elektrizität einem langsamen Vernichtungsprozeß unterworfen sei, wodurch ununterbrochen negative Elektrizität frei werde; aber meine Hypothese hat mit Swanns Abänderungen der elektrostatischen und elektrodynamischen Gesetze nichts zu tun. Nicht mit der Erdrotation bringe ich die Protonenvernichtung im Innern der Erde in Verbindung (wie es Swann tut), sondern mit einem (noch nicht ganz aufgeklärten) Prozeß, welcher wohl in allen Himmelskörpern stattfindet (freilich in sehr verschiedenem Grade), und welcher die Hauptenergiequelle der Sonne und der Sterne darstellt[1].

Swanns Hypothese ließe sich mit der meinigen nur dann in Einklaug bringen, wenn man die Energieerzeugung eines Sternes als Funktion seiner Winkelgeschwindigkeit betrachten wollte. Also von zwei gleichgroßen Sternen wäre derjenige heißer und heller, welcher schneller um seine Achse rotiert. Dies wäre freilich ein sehr interessantes Resultat vom astrophysikalischen Standpunkt aus[2].

---

[1] ZS. f. Phys. **42**, 475—478, 1927. — Warum bei dem einen Stern mehr Energie pro Gramm Stellarmaterie erzeugt wird als bei dem anderen, ist noch eine Streitfrage, die ich hier weiter auch nicht berühre.

[2] H. Rudolph hat eine Hypothese aufgestellt, wonach die Elektronen „scheibenförmig-flache Ätherwirbel" seien, die positiven Kerne dagegen „walzenförmige Ätherwirbel". Letztere können durch sehr hohen Druck zerstört werden, die Elektronen dagegen seien unzerstörbar (Astron. Nachr. **227**, 9 f., 1926). Sollte Rudolph recht haben, so könnte man in der Vernichtung der Atomkerne nicht die Hauptenergiequelle der Sterne sehen. Sonst müßte man annehmen, daß in den „Riesensternen" weniger Energie erzeugt werde als in den „Zwergsternen", da ja in den letzteren ein bedeutend größerer zentraler Druck herrscht. Mir scheint es jedoch zweifelhaft zu sein, daß Protonen durch Druck allein vernichtet werden können.

Die Modelle von Wasserstoff und Helium.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 17. Juni 1927.)

Im vorliegenden Artikel wird gezeigt, daß das Modell der zweiatomigen Molekel auf die Molekel von Wasserstoff und das Modell der einatomigen Molekel auf die Molekel von Helium zur Berechnung der Ionisierungspotentiale und der dimagnetischen Suszeptibilitäten dieser Gase auf Grund der vom Verfasser gegebenen Theorie ohne jede Änderung derselben anwendbar ist, daß aber zur richtigen Berechnung der Dielektrizitätskonstanten auf Grund dieser Modelle die Definitionsgleichung der Dielektrizitätskonstante für beide Stoffe in demselben Sinne geändert werden muß, so daß sie eine gemeinsame, von den anderen Gasen verschiedene Definitionsgleichung der Dielektrizitätskonstante erfordern.

In einem früher veröffentlichten Artikel[1] war gezeigt worden, daß im Falle der einatomigen Molekeln von Neon, Argon, Krypton und Xenon, sowie im Falle der zweiatomigen Molekeln von HCl, HBr, HJ, O_2, N_2 und CO die Dielektrizitätskonstante K dieser Gase durch die Gleichung

$$K = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{p}{E} \qquad (\alpha)$$

definiert sein darf. N_0 bezeichnet die Loschschmidtsche Zahl, E das äußere elektrische Feld und p die mittlere Komponente, in der Richtung des Feldes E, des elektrischen Moments der Molekel.

Im Falle zweiatomiger Molekeln ist p aus dem Bohrschen Modell des zweiatomigen Wasserstoffs, in welchem die Kerne durch einwertige Ionen ersetzt sind, berechnet.

Im Falle einatomiger Molekeln war zur Berechnung von p das wasserstoffähnliche Modell benutzt, in welchem der Kern durch ein positives einwertiges Ion ersetzt ist.

Ist d die Entfernung der Ionen in einer zweiatomigen Molekel, so haben wir nach dem oben zitierten Artikel

$$p = \frac{54\sqrt{3}}{4} \cdot d^3 \cdot E. \qquad (\beta)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes von p in (α) erhalten wir für die Dielektrizitätskonstante K_{II} eines zweiatomigen Gases den Ausdruck:

$$\sqrt{K_{II}} = 1 + 22{,}02 \cdot 10^{19} \cdot d^3, \qquad (A)$$

oder da

$$d = 0{,}579 \cdot 10^{-8} \cdot n^2 \qquad (\omega)$$

[1] Zs. f. Phys. **37**. 126, 1926.

ist, so haben wir

$$\sqrt{K_{\text{II}}} = 1 + 4{,}274 \cdot 10^{-5} \cdot n^6,$$

wo n die Quantenzahl bezeichnet.

Im Falle einatomiger Molekeln war für p der Wert[1]

$$p = \bar{E} \cdot r^3 \qquad (\gamma)$$

gefunden, r ist gleich dem Radius des äußeren Elektrons. Durch Einsetzen des Wertes (γ) von p in (α) erhalten wir für die Dielektrizitätskonstante K_{I} eines einatomigen Gases:

$$K_{\text{I}} = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \cdot r^3 \qquad \text{(B)}$$

oder, da

$$r = 0{,}52 \cdot 10^{-8} \cdot n^3$$

ist, so haben wir

$$K_{\text{I}} = 1 + 1{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot n^6, \qquad \text{(B')}$$

wo n die Quantenzahl bezeichnet.

Wie in den zitierten Artikeln gezeigt ist, können diese Ausdrücke von $\sqrt{K}$ für die oben erwähnten Gase als richtig angesehen werden.

Zwischen den einatomigen und zweiatomigen Gasen gibt es zwei Ausnahmen, nämlich das einatomige Helium und den zweiatomigen Wasserstoff, welche der Definitionsgleichung (α) von K nicht genügen, wenn man ihnen dieselben entsprechenden Modelle zuschreibt.

Wenn wir für das einatomige Helium und den zweiatomigen Wasserstoff dieselben entsprechenden Modelle wie für andere Molekeln setzen, so werden wir mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung bleiben, wenn wir zur Definition von K nicht die Gleichung (α), sondern die aus der Elektronentheorie bekannte Gleichung

$$K = 1 + 4\pi N_0 \frac{p}{E} \qquad (\delta)$$

annehmen. N_0, E und p haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Durch Einsetzen des Wertes (β) von p in (δ) erhalten wir folgenden Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante K_w von Wasserstoff.

$$\sqrt{K_w} = 1 + 12{,}82 \cdot 10^{-5} \cdot n_w^6. \qquad \text{(A'')}$$

Durch Einsetzen des Wertes (γ) von p in (δ) finden wir für die Dielektrizitätskonstante K_{He} von Helium den Ausdruck

$$K_{\text{He}} = 1 + 5{,}01 \cdot 10^{-5} \cdot n_{\text{He}}^6.$$

Im folgenden werden wir versuchen, diese Behauptung zu prüfen.

---

[1] ZS. f. Phys. **39**, 299, 1926.

Wasserstoff. Um den Ausdruck (A″) von K zu prüfen, werden wir, da die Dielektrizitätskonstante von Wasserstoff bekannt ist, aus der Gleichung (A″) die Quantenzahl n_ω berechnen und zeigen, daß wir durch Einsetzen derselben: 1. in den Ausdruck der diamagnetischen Suszeptibilität χ zweiatomiger Molekeln; 2. in den Ausdruck der Ionisationsenergie E zweiatomiger Molekeln für die diamagnetische Suszeptibilität und das Ionisierungspotential des Wasserstoffs Werte erhalten, welche mit den auf experimentellem Wege gefundenen übereinstimmen.

Für K_ω haben wir

$$K_\omega = 1{,}000\,278.$$

Mit diesem Werte von K_ω erhalten wir aus (A″) für n_ω

$$n_\omega = 1{,}018; \quad n_\omega^2 = 1{,}036.$$

Durch Einsetzen dieses Zahlenwertes von n_ω in den vom Verfasser gegebenen Ausdruck für die diamagnetische Suszeptibilität χ zweiatomiger Molekeln[1]

$$\chi = -1{,}369 \cdot 10^{-10} \cdot n^4$$

finden wir für die diamagnetische Suszeptibilität χ_ω des Wasserstoffs den Wert:

$$\chi_\omega = -1{,}47 \cdot 10^{-10},$$

während nach A. P. Wills und G. Hector[2]

$$\chi_\omega = -1{,}64 \cdot 10^{-10}$$

ist. Die beiden Zahlen sind, wie man sieht, nicht sehr verschieden.

Für die Entfernung d der Ionen erhalten wir aus (ω)

$$d_\omega = 0{,}60 \cdot 10^{-8}.$$

Da für die Ionisierungsenergie E zweiatomiger Molekeln, wenn die Ionisation nach der Regel

$$H_2 \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2\,\mathrm{el}$$

ausgeführt ist, der Ausdruck[3]

$$E = Nh \cdot \frac{1{,}278 \cdot 10^{-8}}{d}$$

gilt, so haben wir für das entsprechende Ionisierungspotential E_ω von Wasserstoff

$$E_\omega = 28{,}82 \text{ Volt}.$$

Diesem Werte von E_ω liegt das von Horton und Davies[4] für Wasserstoff gefundene kritische Potential von 29,4 Volt nahe.

---

[1] ZS. f. Phys. **41**, 385, 1927.
[2] A. P. Wills und G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.
[3] ZS. f. Phys. **37**, 126, 1926.
[4] F. Horton und A. C. Davies, Phil. Mag. 1923.

Der Ionisation

$$H_2 \longrightarrow H + H^{\cdot} + \text{el}$$

soll das Ionisierungspotential V:

$$V = E - Nh = 15{,}3 \text{ Volt},$$

entsprechen.

In Wirklichkeit haben wir nach Compton und Olmstead[1] ein kritisches Potential von 15,9 Volt und nach Boucher[2] von 15,6 Volt.

Wir sehen also, daß in der Nähe der berechneten Ionisierungspotentiale sich von verschiedenen Forschern beobachtete kritische Potentiale befinden.

Da die Differenz zwischen den aus dem Modell von H_2 und auf Grund der Gleichung (δ) berechneten Zahlen von χ, E_{an} V und den ihnen naheliegenden beobachteten Zahlen von χ und dem kritischen Potential klein ist, so können wir das Modell von H_2 und die Gleichung (δ) als richtig ansehen.

In dem nächsten Artikel wird gezeigt, daß dasselbe Modell von H_2 und die Gleichung (δ) erlauben, die chemische Konstante von Wasserstoff in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zu berechnen.

Für das Trägheitsmoment J von Wasserstoff erhalten wir aus der Relation

$$J = \frac{M \cdot m}{M + m} m_H d^2, \qquad m_H = 1{,}662 \cdot 10^{-24},$$

wo $M = m = 1$; $d = 0{,}6 \cdot 10^{-8}$ zu setzen ist, den Zahlenwert

$$J = 0{,}299 \cdot 10^{-40}.$$

Helium. Zur Prüfung des Ausdrucks (B″) für die Dielektrizitätskonstante K_{He} von Helium werden wir die Zahl n aus (B″) berechnen und den so gefundenen Wert in den Ausdruck für die diamagnetische Suszeptibilität einatomiger Molekeln einsetzen.

Mit der Dielektrizitätskonstante von Helium,

$$K_{He} = 1{,}000\,074,$$

erhalten wir aus der Gleichung (B″)

$$K_{He} = 1 + 5{,}01 \cdot 10^{-5} \cdot n^6,$$

für n den Zahlenwert

$$n_{He} = 1{,}067; \quad n^2_{He} = 1{,}139.$$

---

[1] K. T. Compton und P. S. Olmstead, Phys. Rev. 1921.

[2] Zitiert nach Léon Bloch, Ionisation et Résonance des Gas et des Vapeurs.

Wie vom Verfasser gezeigt war, haben wir für die diamagnetische Suszeptibilität einatomiger Gase folgenden Ausdruck[1]:

$$\chi = -0{,}624 \cdot 10^{-10} \cdot n^4.$$

Durch Einsetzen des oben bestimmten Zahlenwertes von n erhalten wir für die diamagnetische Suszeptibilität χ_{He} von Helium

$$\chi_{He} = -0{,}81 \cdot 10^{-10},$$

während nach A. P. Wills und G. Hector[2]

$$\chi_{He} = -0{,}81 \cdot 10^{-10}$$

ist. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Wir können also den Ausdruck (δ) für die Dielektrizitätskonstante im Falle des Heliums, wie im Falle von Wasserstoff, als erwiesen ansehen.

Die beiden leichteren Stoffe bilden demnach in ihren elektrischen Eigenschaften eine Ausnahme.

Das Energieniveau des einatomigen Heliums, welches dem Quantenwert

$$n = 1{,}067$$

entspricht, werden wir als normales oder wahrscheinlichstes Niveau, und den entsprechenden Zustand der Molekel als den normalen oder wahrscheinlichsten Zustand bezeichnen.

Die Ionisierungsenergie E_ω der einatomigen Molekel des Heliums berechnet sich, wenn ihr Zustand der normale ist, nach der Relation

$$E_\omega = \frac{N h}{n^2}.$$

Durch Einsetzen des oben gefundenen Wertes von n erhalten wir für das Ionisierungspotential des normalen Zustandes von Helium den Wert

$$E_\omega = 11{,}75 \text{ Volt}.$$

Dieser Wert liegt zwischen zwei ionisierenden Minimalspannungen, nämlich zwischen der von Bär, v. Laue und Heyer[3] beobachteten 10,5 Volt und der von Davies[4] beobachteten 13 Volt.

Für das Anregungspotential dieses Zustandes erhalten wir aus der Beziehung

$$V_A = V_{ion} - E_\omega$$

mit

$$V_{ion} = 24{,}5 \text{ Volt}$$

den Wert

$$V_A = 12{,}75 \text{ Volt}.$$

---

[1] ZS. f. Phys. **41**, 385, 1927.
[2] A. P. Wills und G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.
[3] R. Bär, M. v. Laue und E. Heyer, ZS. f. Phys. **31**, 430, 1925.
[4] B. Davies, Phys. Rev. **24**, 1924.

Im Falle von Xenon, Krypton und Argon stimmen die Anregungspotentiale des normalen Zustandes dieser Gase mit den entsprechenden Resonanzpotentialen V_R überein, wie aus der einem Artikel vom Verfasser entnommenen Tabelle folgt[1]:

	V_A	V_R
Xenon	8,46	8,3
Krypton	9,69	9,9
Argon	11,35	11,5

während für Neon und Helium $V_A < V_R$ ist.

	V_A	V_R
Neon	14,84	16,6
Helium	12,75	21,2

Für Neon und Helium sind die Energieniveaus der normalen oder wahrscheinlichsten Bahnen kleiner als die Energieniveaus der Resonanzbahnen. In dem uns hier besonders interessierendem Falle von Helium sind die einzigen Energieniveaus, welche kleiner sind als das Resonanzniveau, $1\,S$, $2\,S$, $1\,s$, $2\,s$. Da aber die Energieniveaus $1\,S$, $2S$, $2\,s$ bekannt und von dem berechneten verschieden sind, so bleibt uns nur das Niveau $1\,s$ zur Verfügung.

Wir schließen also, daß das normale Niveau von Helium mit seinem $1\,s$-Niveau identisch ist.

Kohlensäure. In einem früher veröffentlichten Artikel[1] war die Molekel von CO_2 als eine zweiatomige gedeutet. Sie soll also aus zwei Elektronen und zwei positiven Ionen $CO^{\cdot}$ und $O^{\cdot}$ als Bausteinen nach Analogie der Wasserstoffmolekel zusammengesetzt sein.

Um den Prüfungsversuch dieser Struktur von CO_2 weiterzuführen, werden wir die diamagnetische Suszeptibilität dieses Gases berechnen.

Es wird gezeigt, daß das oben genannte Modell erlaubt, auch die diamagnetische Suszeptibilität von CO_2 in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung von Erwin Lehrer zu berechnen.

Da CO_2 keine Ausnahme bildet, so ist seine Dielektrizitätskonstante K durch (α) bestimmt.

Für $\sqrt{K_{CO_2}}$ haben wir dann:

$$\sqrt{K_{CO_2}} = 1 + 4{,}274 \,.\, 10^{-5} \,.\, n^6,$$

[1] ZS. f. Phys. **39**, 299, 1926.

woraus wir mit

$$K_{CO_2} = 1{,}000\,984$$

für n_{CO_2} erhalten:

$$n^2_{CO_2} = 2{,}25.$$

Die diamagnetische Suszeptibilität χ einer zweiatomigen Molekel ist durch [1]

$$\chi = -1{,}369 \cdot 10^{-10} \cdot n^4$$

gegeben. Durch Einsetzen des Wertes von n_{CO_2} erhalten wir für χ_{CO_2}

$$\chi_{CO_2} = -6{,}55 \cdot 10^{-10}.$$

Für die diamagnetische Suszeptibilität χ', welche auf die Einheitsmasse bezogen ist, erhalten wir, da die Dichte von CO_2 gleich

$$\varrho = 13 \cdot 10^{-4}$$

und gemäß Difinition

$$\chi' = \frac{\chi}{\varrho}$$

ist,

$$\chi'_{CO_2} = -0{,}504 \cdot 10^{-6}.$$

Nach Erwin Lehrer [2] ist

$$\chi'_{CO_2} = -0{,}52 \cdot 10^{-6}.$$

Diese beiden Zahlen stimmen also sehr gut miteinander überein.

Wir schließen hieraus auf die Richtigkeit des Modells von CO_2 sowie auf die Richtigkeit des Ausdrucks für die diamagnetische Suszeptibilität zweiatomiger Molekeln.

---

[1] ZS. f. Phys. **41**, 385, 1927.

[2] Erwin Lehrer, Ann. d. Phys. **81**, 229, 1926.

Die chemische Konstante zweiatomiger Molekeln.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 17. Juni 1927.)

Es werden die Konstanten des chemischen Gleichgewichts zwischen zweiatomigen Molekülen unter Benutzung der Modelle zweiatomiger Molekeln berechnet und mit den Konstanten des chemischen Gleichgewichts, welche auf experimentellem Wege bestimmt sind, übereinstimmend gefunden. — Für die chemischen Konstanten von Cl_2, Br_2, J_2, H_2 erhalten wir aus dem Modell der zweiatomigen Molekel Zahlenwerte, welche mit den von A. Eucken, Karwat und F. Fried ermittelten zusammengehen.

Für die chemische Konstante i zweiatomiger Molekeln haben wir nach P. Ehrenfest und V. Trkal[1] folgenden Ausdruck:

$$i = \log_{10}\left\{\frac{4\pi}{\sigma}\cdot m^{3/2}\,.\,J\,.\,\frac{(2\pi k)^{5/2}\,.\,k}{h^5}\right\},$$

wo m die Masse der Molekel und J ihr Trägheitsmoment bezeichnet. σ ist die Symmetriezahl der Molekel. Wenn wir m_1 und m_2 die Gewichte der Atome nennen, so haben wir für die Masse der Molekel

$$m = (m_1 + m_2)\,.\,m_H,$$

wo

$$m_H = 1{,}66\,.\,10^{-24}$$

ist. Setzen wir diesen Wert von m in i ein, so erhalten wir

$$i = \frac{3}{2}\log(m_1 + m_2) + \log J - \log\sigma + \log\left[4\pi\,\frac{(2\pi k)^{5/2}}{h^5}\,k\,.\,m_H^{3/2}\right],$$

wo

$$k = 1{,}369\,.\,10^{-16};\ h = 6{,}524\,.\,10^{-27}$$

ist. Ausgerechnet ergibt sich

$$i = 42{,}828 + 1{,}5\log(m_1 + m_2) + \log J - \log\sigma.$$

Wenn wir den Dampfdruck nicht im absoluten Maße, sondern in Atmosphären messen, so müssen wir i um 6,006 vermindern.

Wir erhalten also

$$i_1 = 36{,}822 + 1{,}5\log(m_1 + m_2) + \log J - \log\sigma.$$

Für die Integrationskonstante I der für das chemische Gleichgewicht geltenden Formel haben wir nach P. Ehrenfest und V. Trkal

$$I = \sum \nu\, i,$$

[1] P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

wo die ν ganze positive und negative Zahlen sind, die die Anzahl verschwindender und entstehender Molekeln bei der elementaren Umsetzung angeben.

Im folgenden werden wir

$$i_1 = i_{10} - \log \sigma$$

setzen, wo wir für i_{10} haben

$$i_{10} = 36{,}82 + 1{,}5 \log (m_1 + m_2) + \log J.$$

Wenn d die Entfernung der Ionen in der Molekel bezeichnet, so finden wir für das Trägheitsmoment einer zweiatomigen Molekel den Ausdruck[1]

$$J = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot m_H \cdot d^2,$$

wo m_1, m_2, m_H dieselbe Bedeutung haben wie früher. Der Abstand d wird aus der Relation zwischen der Dielektrizitätskonstanten k und dem Abstand d berechnet.

Wie aus dem vorstehenden Artikel folgt, lautet diese Relation für zweiatomige Molekeln mit Ausnahme von Wasserstoff

$$k = 1 + 3\sqrt{3}\,\pi\, N_0 d^3$$

oder, da

$$N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{19},$$

$$\sqrt{k} = 1 + 22{,}02 \cdot 10^{19} \cdot d^3. \qquad \text{(c)}$$

Bei Wasserstoff ergibt sich für diese Beziehung der Ausdruck

$$k = 1 + 9\sqrt{3}\,\pi \cdot N_0 d^3$$

oder

$$\sqrt{k} = 1 + 66{,}06 \cdot 10^{19} \cdot d^3. \qquad \text{(c')}$$

Da die $\sqrt{k}$-Werte bekannt sind, so können wir die Trägheitsmomente J der zweiatomigen Molekel und die entsprechenden Konstanten i_{10} berechnen. In der folgenden Tabelle 1 sind die auf dem oben bezeichneten Wege gefundenen Konstanten i_{10} zusammengestellt.

Da für einige zweiatomige Molekeln die Konstanten i bekannt sind, so können wir zur Berechnung der Konstanten I des chemischen Gleichgewichts zwischen derselben Molekel übergehen. Nach P. Ehrenfest und V. Trkal[2] haben wir für I den Ausdruck:

$$I = \sum \nu i_1 = \sum \nu i_{10} - \sum \nu \log \sigma,$$

oder, wenn wir

$$\sigma = 1$$

setzen,

$$I = \sum \nu i_{10}. \qquad \text{(J)}$$

[1] ZS. f. Phys. **37**, 126, 1926.

[2] P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Tabelle 1.

	$\sqrt{k}-1$	$d \cdot 10^8$	$\log_{10} J$	i_{10}
Cl_2	0,000 770	1,51	— 38 . 174	1,40
Br_2	0,001 127	1,72	— 37 . 708	2,41
J_2	0,001 920	2,05	— 37 . 352	3,06
HJ	0,000 906	1,60	— 39 . 370	0,60
HCl	0,000 449	1,27	— 39 . 573	— 0,44
HBr	0,000 570	1,37	— 39 . 506	0,17
O_2	0,000 540	1,07	— 38 . 818	0,26
N_2	0,000 290	1,10	— 38 . 852	0,14
CO	0,000 347	1,15	— 38 . 820	0,17
CO_2	0,000 492	1,30	— 38 . 542	0,73
H_2	0,000 139	0,60	— 40 . 527	— 3,26
NH_3*	0,000 377	0,82	— 39 . 961	— 1,33

In der unten stehenden Tabelle sind die nach (J) berechneten Zahlenwerte von I und die von A. Eucken und F. Fried[1] bestimmten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Elementare Umsetzung	$\sum \nu i_{10}$	I	Mittelwert von I
$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$	— 0,98	von — 1,32 bis — 0,92	— 1,12
$H_2 + J_2 = 2\,HJ$	— 1,34	„ — 1,62 „ — 1,38	— 1,51
$H_2 + Br_2 = 2\,HBr$	— 1,10	„ — 1,7 „ — 0,80	— 1,25
$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3$	— 6,98	„ — 7,4 „ — 6,94	— 7,04
$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$	— 0,86	„ — 1,05 „ — 0,55	— 0,85
$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$	— 2,40	„ — 2,55 „ — 2,35	— 2,45
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	+ 0,77	„ — 0,70 „ — 0,94	— 0,82

Bei der Berechnung von $\sum \nu i_{10}$ haben wir im Falle von H_2O die Konstante i_{10} gleich dem von A. Eucken, F. Karwat und F. Fried für die chemische Konstante dieses Stoffes bestimmten Werte gesetzt:

$$i_{10} = -1{,}93.$$

Wie aus der Tabelle 2 folgt, stimmen die berechneten Werte von $\sum \nu i_{10}$ mit den Zahlenwerten von I überein. Aus der unten stehenden Tabelle 3 folgt, daß für Cl_2, Br_2, J_2, H_2, CO_2, NH_3 und HCl die Konstanten i_{10} mit den chemischen Konstanten entsprechender Stoffe zusammengehen.

Die chemischen Konstanten von H_2, Cl_2, J_2, CO_2, NH_3 sind nach A. Eucken, E. Karwot und F. Fried[2], die chemische Konstante von Br_2

* Der Abstand d ist nach der Formel (c') berechnet. Dabei ist NH_3 als zweiatomige Molekel betrachtet, deren Ionen NH_2' und H' sind.

[1] A. Eucken und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 36, 1924.

[2] A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.

Tabelle 3.

	t_{10}	Chemische Konstante
Cl_2	1,40	1,51 ± 0,16
Br_2	2,41	2,54 ± 0,1
J_2	3,06	3,12 ± 0,07
H_2	— 3,26	— 3,68 ± 0,03
CO_2	0,73	0,91 ± 0,06
NH_3	— 1,33	— 1,44 ± 0,06
HCl	— 0,44	— 0,58

nach Rud. Suhrmann und Kurt v. Lüde[1] und die chemische Konstante von HCl nach F. Jan G. Rawlins[2] eingesetzt.

Es folgt also, daß auch auf diesem Gebiet das Modell der zweiatomigen Molekel als zutreffend angesehen werden darf.

Die Richtigkeit des zweiatomigen Modells von Br_2 und J_2 folgt auch daraus, daß die aus dem zweiatomigen Modell berechnete Ionisierungspotentiale von Br_2 und J_2 wirklich als kritische Potentiale beobachtet werden.

Aus den Zahlenwerten von d berechnen wir nach der Relation

$$E = Nh\,\frac{1{,}278 \cdot 10^{-3}}{d}$$

die Ionisierungsenergie E. In der Tabelle 4 sind die berechneten Ionisierungspotentiale und die ihnen am nächsten liegenden kritischen Potentiale V_k zusammengestellt:

Tabelle 4.

	$d \cdot 10^8$	E (Volt)	V_k (Volt)	Beobachter
Br_2	1,72	10,05	10,00	Hughes et Dixons[3]
J_2	2,05	8,43	8,4	Noyes[4]

Die beobachteten und berechneten Werte stimmen sehr gut miteinander überein.

[1] R. Suhrmann u. Kurt v. Lüde, ZS. f. Phys. **29**, 71, 1924.
[2] F. Jan G. Rawlins, Trans. Farad. Soc. **22**, 233, 1926.
[3] A. Ll. Hughes et A. A. Dixons, Phys. Rev. **10**, 495, 1917.
[4] W. A. Noyes jr., Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 337, 1923.

Berichtigung zu der Arbeit: Energiemessungen an Röntgenstrahlen[1].

Von **Walther Rump** in Erlangen.

(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Auf S. 288 und 294 der genannten Arbeit ist bereits auf eine gewisse Unsicherheit des Wertes der verwendeten R-Einheit hingewiesen worden. Inzwischen haben neue Vergleichsmessungen in der Phys.-Techn. Reichsanstalt ergeben, daß die benutzte Einheit um etwa 20 % zu groß war. Infolgedessen müssen die R-Werte in Tabelle 6 (S. 274), 10 (S. 290) und 11 (S. 291) entsprechend vergrößert werden. Die Energie pro Ionenpaar [ε in Formel (11) auf S. 291] wird dann in gleichem Maße kleiner, so daß das Endergebnis 33 Volt pro Ionenpaar für mittlere Elektronengeschwindigkeiten von 28 bis 107 kV bzw. für mittlerere Wellenlängen der Röntgenstrahlen von 0,43 bis 0,12 Å.-E. ist, in guter Übereinstimmung mit dem Resultat von Kulenkampff (S. 285), der im Mittel 35 Volt pro Ionenpaar für das Gebiet von 0,56 bis 2 Å.-E. gefunden hat.

Erlangen, den 24. Juni 1927.

---

[1] ZS. f. Phys. **43**, 254—295, 1927.

Interferenzmikroskopische Messung kleiner Teilchen bis herab zu solchen von etwa 150 mμ Durchmesser.

Von **Ulrich Gerhardt** in Berlin.

Mit 1 Tafel. (Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Die früher beschriebene Methode wird weiter ausgebaut. Es gelingt, im Dunkelfeld sichtbar gemachte Teilchen von etwa 150 mμ Durchmesser einfach, schnell und ausreichend genau zu messen. — Der Effekt kann auch objektiv mit Hilfe der Photographie eingestellt werden. Solche Photographien werden wiedergegeben. Sie lassen noch Unterschiede in der Durchmessergröße von (subjektiv gemessen) 1% erkennen.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, daß sich die bekannte Michelsonsche Interferenzmethode zur Messung des Abstandes von Doppelsternen usw. auch in der mikroskopischen Beobachtung auf die Messung von kleinen Teilchen anwenden läßt. Von je einem Durchmesserende des im Dunkelfeld sichtbar gemachten Teilchens tritt Licht durch einen parallel zu diesem Durchmesser aufgestellten Doppelspalt und erzeugt je ein Interferenzstreifensystem in dem von dem Mikroskopobjektiv entworfenen Bilde des Teilchens, das mit einem Hilfsmikroskop beobachtet wird. Überlagern sich die beiden Streifensysteme so, daß die Minima des einen auf die Maxima des anderen fallen, so tritt eine deutliche Verwaschung der sonst scharfen Interferenzen ein. Diese Stelle größter Verwaschenheit erreicht man entweder durch Veränderung der Spaltdistanz s oder durch Veränderung der Entfernung d Teilchen-Spaltebene. Zwischen d, s, der Wellenlänge λ des von dem Teilchen abgebeugten Lichtes und dem Teilchendurchmesser e besteht dann an der Stelle größter Verwaschenheit die Beziehung

$$e = \frac{\lambda}{4s}\sqrt{4d^2 + s^2}.$$

Diese läßt sich, wenn man mit $n \cdot \sin u$ die von dem Doppelspalt jeweils freigegebene numerische Apertur des Beobachtungsobjektivs bezeichnet, auch schreiben:

$$e = \frac{\lambda}{4n \cdot \sin u}. \qquad (1)$$

Damit ist auch, wie von Baeyer und der Verfasser[2] gezeigt haben, die untere Grenze der Meßmethode festgelegt, unabhängig davon, wo der

[1] ZS. f. Phys. **35**, 697—717, 1926.

[2] Ebenda, S. 718—719.

Doppelspalt in den Strahlengang eingebaut wird. Sie liegt gerade bei halb so großen Teilchen, als sie nach Abbe noch direkt aufgelöst werden können.

In der geschilderten Art der Durchmesserberechnung ist die Annahme enthalten, daß lediglich die beiden Enden des betrachteten Durchmessers als Lichtquelle in Frage kommen. Bei der Beobachtung kugelförmiger Teilchen hat man es jedoch mit einem leuchtenden Ring als Lichtquelle zu tun, und es ist klar, daß die Ringzonen neben den Durchmesserenden ihren Einfluß geltend machen. Sie täuschen nämlich einen zu kleinen Teilchenradius vor. Der gemessene Wert ist daher noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der sich experimentell feststellen läßt, wenn man vor dem Dunkelfeldkondensor eine Azimutblende nach Siedentopf[1] anbringt, die bewirkt, daß tatsächlich nur eine verhältnismäßig schmale Ringzone um die Enden des betrachteten Durchmessers Licht in das Mikroskopobjektiv abbeugt. Vorläufige auf diese Weise angestellte Untersuchungen haben ergeben, daß dieser Faktor bei Verwendung des Immersionsobjektivs Zeiss 100 etwa 1,2 beträgt, so daß bei der Absolutmessung der Teilchengrößen die mit diesem Objektiv erhaltenen Werte um etwa 20 % zu vergrößern sind. Diese Korrektur, die allerdings bei den kleinsten Teilchen noch eben innerhalb der Fehlergrenzen liegt, ist bei den Größenangaben der vorliegenden Arbeit bereits berücksichtigt. Auffallenderweise ergibt das Objektiv Winkel-Zeiss Apochromat 7 mm nach dieser Methode einen Korrekturfaktor von etwa 1,6 für solche Teilchen, die es im Dunkelfeld nicht mehr auflöst, dagegen ebenfalls etwa 1,2 für größere Teilchen. Diese bemerkenswerte Tatsache bedarf noch weiterer Aufklärung. Bei den Größenangaben der Teilchen, bei denen dies Objektiv für die photographische Demonstration benutzt wurde, mußte der Faktor 1,6 berücksichtigt werden.

In der erstgenannten Untersuchung war der Doppelspalt zwischen dem Teilchen und dem Objektiv eingeschoben. Dies bedingte, daß Objektive mit kleinerem freien Objektabstand als 1,5 mm nicht verwandt werden konnten. Das kleinste mit einem solchen (num. Ap. 0,65) gemessene Teilchen betrug 0,24 μ. Um noch kleinere Teilchen der Messung zugänglich zu machen, mußten stärkere Trocken- oder Immersionssysteme benutzt werden. Das war jedoch nur möglich, wenn man den Doppelspalt hinter dem Objektiv anbrachte. Dazu wurde in der Mitte des großen Tubus des Zeissschen Mikroskopstativs C. C. E. über dem großen Tubus-

[1] ZS. f. wiss. Mikroskop. **25**, 424—431. 1908.

schlitten ein 30 mm breiter und 15 mm hoher Schlitz ausgeschnitten, in den die Zunge des früher beschriebenen V-Spaltes[1] hineingeschoben werden konnte. Eine Markierung sorgte dafür, daß zu dem betreffenden Objektiv der Doppelspalt bei der Eichung und jeder Messung stets in die gleiche Lage gebracht wurde.

Die Eichung des Aufbaues geschah in der Weise, daß mit dem Abbeschen Apertometer die numerische Apertur, wie sie die beiden Spaltlöcher jeweils frei ließen, gemessen wurde. Dabei mußte natürlich auf genaue Zentrierung von Apertometer, Objektiv, Doppelspalt und eventuell Hilfsmikroskop geachtet werden. Man erhält so in einfacher Weise für jedes Objektiv nach (1) eine Kurve, die den Teilchendurchmesser als Funktion der Schlittenteilung des V-Spaltes darstellt.

Die Schlittenwerte konnten auf 0,005 mm genau abgelesen werden ($^1/_2$ mm Ganghöhe der Schraube, 100 Trommelintervalle). Doch kommt man mit einer geringeren Genauigkeit auch gut aus. Die Führungsschraube des Schlittens hatte keinerlei toten Gang; ein etwa vorhandener ließe sich bei Messung und Eichung natürlich leicht eliminieren.

Hat man für die Objektive, die man zu benutzen gedenkt, und die man zweckmäßig so wählt, daß ihre Meßbereiche ineinander übergreifen, einmal ihre Eichkurven hergestellt, so gestaltet sich die Messung eines Teilchens äußerst einfach. Man stellt etwa zehnmal, von beiden Seiten kommend, auf den Effekt ein, bildet das Mittel der Schlittenwerte und liest aus der Kurve die Teilchengröße ab.

Besonders wichtig und den Erfolg bedingend ist die gute Zentrierung des gesamten Aufbaues. Die zwischen Beleuchtungs- und Beobachtungsoptik geschah in der früher angegebenen Weise mit Hilfe eines Teilchens, dessen Dimension so gewählt war, daß es als dunkle Scheibe mit einem gleichmäßig leuchtenden Ring um sich erschien. Der Spalt dagegen wurde nicht wie früher mit einem Hilfsmikroskop zentriert, sondern mit Hilfe des beobachteten Teilchens selbst. Bei der Prüfung der Zentrierung in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Spaltmitten verfährt man nämlich so, daß man auf das Teilchen unscharf einstellt und die Helligkeit der beiden durch je ein Spaltloch tretenden Lichtmengen vergleicht. Nur wenn diese übereinstimmen, ist die Zentrierung in dieser Richtung in Ordnung. Oder aber man sieht zu, ob beim Scharfeinstellen jene beiden Lichtflecke einen gleichlangen Weg zurücklegen; nur wenn dies

[1] l. c. S. 714. Die Firma F. Schmidt & Haensch, Berlin, stellte diesen V-Spalt in tadelloser Ausführung her.

der Fall ist, ist die gewünschte Zentrierung erreicht. Einen Zentrierungsfehler in der dazu senkrechten Richtung erkennt man daran, daß bei diesem Scharfeinstellen jene beiden Lichtflecke nicht gerade, sondern unter einem Winkel aufeinander zulaufen. Die genannten Kriterien sind recht genau und mit Hilfe eines Kreuzschlittens, der den V-Spalt trägt und dessen Verschiebungsrichtungen parallel den eben genannten laufen, am einfachsten zu verifizieren.

Der Kreuzschlitten seinerseits saß auf einem einfachen vertikalen, welcher auf einem Nebentisch in einem Stativ befestigt war. Dieser vertikale Schlitten diente nur dazu, beim Übergang zu anderen Meßobjektiven bequem mit dem V-Spalt nachgehen zu können, ohne durch Nachrücken im Stativ belästigt zu werden. Er mußte natürlich ein entsprechend weites Verschiebungsintervall haben (etwa 2,4 cm für die vom Verfasser benutzten Objektive).

Das Stativ endlich saß in einer Schienenführung, so daß die gesamte Spaltanordnung nach Belieben ganz fort oder wieder genau in die alte Stellung eingeschoben werden konnte.

Es kam Verfasser zunächst darauf an, möglichst kleine Teilchen mit der Methode der Messung zugänglich zu machen. Als Versuchsobjekt dienten wieder Hg-Kügelchen, die aus Quecksilberdampf, der sich auf dem Objektträger niederschlug, erhalten wurden. Sie wurden in Immersionsöl ($n_D = 1{,}515$) eingebettet und mit einem Deckgläschen überdeckt. Im Gegensatz zu den früher mitgeteilten Untersuchungen wurden diesmal also keine Luftpräparate verwandt. Zur Beleuchtung diente der Zeisssche Leuchtbildkondensor, der ja bekanntlich Dunkelfeldbeobachtungen unter voller Ausnutzung der Beobachtungsapertur 1,3 zuläßt. Als Lichtquelle wurde wie früher die Punktlichtlampe genommen. Es gelang so ohne Schwierigkeiten, Teilchen bis herab zu solchen von 150 mμ Durchmesser zu messen. Direkt hätte man im günstigsten Falle mit jener Apertur nur etwa 212 mμ aufzulösen vermocht. Andererseits ist man mit 150 mμ auch nicht mehr weit von der praktisch erreichbaren unteren Grenze des mit dem benutzten Objektiv überhaupt Zugänglichen entfernt. Vielleicht kommt man bei Verwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung noch um höchstens 30 mμ weiter, dann setzen jedoch die numerische Apertur des Objektivs und die endliche Breite der Spalte dem Meßbereich der Methode eine Grenze. Übrigens wurden die Messungen mit der Ölimmersion zum Teil ohne Hilfsmikroskop nur mit starken Okularen ausgeführt. Für die Wellenlänge λ wurde, wie früher, der Wert 550 mμ eingesetzt.

Alle bisher mitgeteilten Messungen beruhten darauf, daß subjektiv auf den Effekt eingestellt und aus etwa zehn Messungen der Mittelwert genommen wurde. Es erschien wünschenswert, die Vorgänge auch objektiv festzuhalten, d. h. zu photographieren. Das Zeisssche photographische Okular (Phoku) nach Siedentopf, das Aufnahmen während der Beobachtung gestattet, ermöglichte es, diesen Wunsch zu verwirklichen. Es sind mit ihm die Fig. 1a bis 1d und 2a bis 2c der Tafel 1 aufgenommen. Fig. 1 stellt die Veränderung der Streifen an einem Teilchen von etwa 190 mμ Durchmesser dar: in Fig. 1a wenige scharfe Streifen (wenige Streifen, da kleiner Abstand der beiden Spalte), in Fig. 1b mehr Streifen (die Spaltdistanz vergrößert sich von a nach d), jedoch große Verwaschenheit, in Fig. 1c Nachlassen dieser Verwaschenheit und in Fig. 1d wieder völlige Schärfe der Streifen und größere Anzahl. Der Effekt des Verwaschenwerdens tritt jedoch nur in der Mitte des Teilchenbildes ein[1]. Fig. 1b wurde aufgenommen, als die subjektive Beobachtung durch den Okularansatz des Phoku größte Verwaschenheit der Streifen feststellte. Es scheint, als ob objektiv diese Stellung mehr nach Fig. 1a hin liegt. Das würde bedeuten, daß man bei subjektiver Beobachtung die Teilchen um ein wenig zu klein mißt. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, festzustellen, wieviel dieser Fehler, der jedoch nicht erheblich sein kann, ausmacht. Vielleicht ist es auch möglich, das etwas unsichere Einstellen auf die geringste Schärfe der Interferenzen zu umgehen, indem man den Abstand der Streifen mißt. Dieser nimmt nämlich, wenn man von großen Spaltdistanzen kommt, kontinuierlich zu. Er muß jedoch an der Stelle, an der sich die von je einem Durchmesserende herrührenden Streifensysteme so überlagern, daß die Minima des einen auf die Maxima des anderen fallen, eine Unterbrechung seiner Zunahme durch ein relatives Minimum zeigen.

Die Optik bei den Aufnahmen der Fig. 1 war: Beobachtungsobjektiv: Zeiss' homogene Ölimmersion 100, num. Ap. 1,3; Objektiv im Hilfsmikroskop: Zeiss' Apochromat 16 mm, num. Ap. 0,3. Die für das Phoku von Zeiss mitgelieferte Zerstreuungslinse L wurde wegen ihrer starken lichtschwächenden Wirkung fortgelassen. Belichtungszeit 2,5 Min., Vergrößerung des Plattenbildes etwa dreifach.

Teilchen von 150 mμ Durchmesser konnten an der Stelle der größten Verwaschenheit der Streifen wegen der zu geringen Lichtstärke (die von den Teilchen abgebeugte Lichtmenge ist bekanntlich proportional dem Quadrat ihres Volumens) nicht mehr photographiert worden. Es ist zu

[1] Vgl. darüber l. c. S. 708 f.

hoffen, daß auch hier die Verwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung uns bis an die Grenze des überhaupt Erreichbaren kommen läßt.

Die Fig. 2a bis 2c zeigen mehrere Teilchenbilder mit ihren Interferenzstreifen gleichzeitig im Gesichtsfeld. In Fig. 2a ist bei subjektiver Beobachtung eingestellt auf das gerade beginnende Verwaschenwerden der Streifen des Teilchens *a*. Man sieht in den Mitten der Teilchenbilder, daß Teilchen *b* die Streifen etwas schärfer zeigt als *a*, dies schärfer als *e* und dies schärfer als *c*. In der Tat ergab die subjektive Messung, bei der natürlich das jeweils untersuchte Teilchen in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht wurde und der Unterschied so deutlicher herauskam, die Durchmesser $b = 945\,\mathrm{m}\mu > a = 865\,\mathrm{m}\mu > e = 832\,\mathrm{m}\mu > c = 785\,\mathrm{m}\mu$. Auch an Teilchen *d* bemerkt man in der Figur ein Verwaschenwerden der Streifen, doch macht sich hier neben dem beginnenden Einfluß der Bildfeldwölbung störend bemerkbar, daß *d* nicht mehr ganz im Fokus des Leuchtbildkondensors liegt. In Fig. 2b sind daher die Teilchen *e* und *d* noch einmal, jedoch in der Mitte des Gesichtsfeldes im Fokus des Kondensors liegend aufgenommen (aus äußeren Gründen leider bei etwas anderer Spaltstellung als in Fig. 2a). Der geübte Beobachter erkennt jedoch auch hier schon, daß sich, von großen Spaltabständen kommend, die größte Verwaschenheit in *d* etwas früher einstellen wird als in *e*. Noch besser zeigt dies Fig. 2c. In ihr ist für *d* fast die Stelle der größten Verwaschenheit erreicht, für *e* jedoch noch nicht ganz. Die subjektive Messung ergab die Durchmesser $e = 832\,\mathrm{m}\mu > d = 824\,\mathrm{m}\mu$. Derartig kleine Unterschiede in der Größe der Teilchen können also bei diesen Durchmesserwerten mit der Methode noch festgestellt werden.

Die Optik bei den Aufnahmen 2 war folgende: Beobachtungsobjektiv: Winkel-Zeiss' Apochromat 7 mm, num. Ap. 0,65; Hilfsmikroskop wie bei Fig. 1, Belichtungszeit und Vergrößerung des Plattenbildes ebenfalls.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. von Baeyer für wiederholte wertvolle Ratschläge im Verlauf der Untersuchungen meinen besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Das benutzte Mikroskopstativ war von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Helmholtz-Gesellschaft nahm an der derzeitigen Beschaffung der optischen Ausrüstung ebenfalls bereitwilligst Anteil. Beiden Gesellschaften sei für die gewährte Unterstützung auch hier bestens gedankt.

Berlin, Inst. f. Physik d. Landwirtschaftl. Hochschule, im Mai 1927.

Über die Austrittsarbeit der Glühelektronen.

Von **G. Michel** in Berlin.

(Eingegangen am 23. Februar 1927.)

Es wird eine Formel aufgestellt und an der Erfahrung geprüft, welche die Elektronenaustrittsarbeit der in eine Gruppe des periodischen Systems gehörenden Elemente (bzw. deren Oxyde) als Funktion der in der emittierenden Oberfläche vorhandenen Anzahl von Metallatomen (positiven Ladungen) darstellt.

Von großer Wichtigkeit für die nähere Erkenntnis der Arbeit, die geleistet werden muß, um ein Elektron aus einem Metall oder dessen Oxyd ins Vakuum zu überführen, ist die Frage nach einem Zusammenhang dieser Austrittsarbeit mit gewissen, die elektrischen Qualitäten des emittierenden Stoffes charakterisierenden Konstanten.

Herr W. Schottky[1] leitet eine derartige Beziehung ab. Sie lautet:

$$\Delta\varphi \,.\, r = e \qquad (1)$$

und es bedeuten in dieser Formel $\Delta\varphi$ die Austrittsarbeit in Volt, e das elektrische Elementarquantum, r ist der kürzeste Abstand der emittierenden Oberfläche von der Grenze zwischen Nahewirkungs- und Bildkraftsphäre. Er ist nahe gleich b, dem kleinsten Abstand zweier Atome im Kristallgitter, und kann nach Schottky durch diesen ersetzt werden.

Wie aus dem Gesagten schon hervorgeht, erfolgte die Ableitung von Formel (1) unter Benutzung der Thomsonschen Bildkräfte. Demgegenüber soll im folgenden ganz auf die Bildkräfte verzichtet werden und die Austrittsarbeit allein aus den Kräften berechnet werden, welche beim Überführungsprozeß zwischen den wirksamen Ladungen auftreten. Leider können wir nun über diese letzteren, wenigstens was ihren absoluten Betrag angeht, keinerlei Aussagen machen. Dagegen ist es möglich, auf einigermaßen plausible Annahmen gestützt, über die relative Größe der wirksamen Ladungen der ihrer Konstitution nach verwandten Elemente einer Gruppe des periodischen Systems eine Relation aufzustellen. Nehmen wir nämlich an, die Metallatome seien als Träger positiver Ladungen von der Größe $p \,.\, e$ in gleichmäßigen Abständen über die emittierende Oberfläche verteilt und es sei b der Abstand zweier Atome, so ist die Flächendichte der Ladung auf der Oberfläche des Elektronen emittierenden Stoffes $\frac{p\,e}{b^2}$, wobei p eine Konstante innerhalb einer Gruppe bedeutet.

[1] W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

Des weiteren wollen wir annehmen: es existiere eine Nahewirkungssphäre von der Ausdehnung l in Richtung der Flächennormalen. Solange sich das Elektron in dieser befindet, soll die emittierende Fläche als unendlich angesehen werden können. An der Grenze Nahewirkungssphäre/Vakuum werde die Nahewirkungskraft Null.

Ziehen wir jetzt noch die durch verschiedene Versuche sichergestellte Erfahrungstatsache heran, daß für die Austrittsarbeit schon äußerst dünne Schichten (monomolekulare Schichten) maßgebend sind, so sind wir schon in der Lage, die Austrittsarbeit berechnen zu können. Dieselbe ist nämlich proportional der Flächendichte der Elektrizität auf der emittierenden Oberfläche. Es ergibt sich also die Formel

$$\Delta\varphi \,.\, b^2 = C, \tag{2}$$

in der C innerhalb einer Gruppe konstant ist.

In Tabelle 1 ist nun für die Oxyde der Erdalkalimetalle das Material zur Prüfung der Formel (2) und der Formel $\Delta\varphi \,.\, b = e$ zusammengestellt. Die Werte für die Austrittsarbeit in Volt stammen aus Arbeiten von Herrn H. J. Spanner[1] und Spanner und dem Verfasser[2], die b-Werte wurden den vorliegenden röntgenographischen Messungen entnommen.

Tabelle 1. Zweite Gruppe.

	$\Delta\varphi$	b	$b \,.\, \Delta\varphi$	$b^2 \,\Delta\varphi \,.\, p$
Be	3,45	2,8	9,62	9,00
Mg	3,01	3,0	9,00	9,00
Ca	2,4	3,35	8,05	8,97
Sr	2,15	3,61	7,75	9,33
Ba	1,80	3,90	7,02	9,13

Wie man sieht, zeigen die in Spalte 4 eingetragenen Werte einen beträchtlichen Gang, während die der Spalte 5 vorzüglich konstant sind.

Tabelle 2 enthält dieselbe Aufstellung für die Oxyde der vierten Gruppe des periodischen Systems. Da für diese aber keine röntgenographischen Messungen von b vorliegen, mußten hier zur Berechnung der Flächendichte der Elektrizität die Molekularvolumina herangezogen werden. Sehr bemerkenswerter Weise führten hier aber die Molekularvolumina definiert als Verhältnis von $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spezif. Gewicht}}$ zu keinem positiven Resultat, dagegen sehr wohl die aus der Summe der Atomvolumina errechneten „Molekularvolumina".

[1] H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609, 1924.

[2] G. Michel und H. J. Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 395, 1926.

Tabelle 2. Vierte Gruppe.

	$\Delta\varphi$	b	$b \cdot \Delta\varphi$	$b^2 \Delta\varphi \cdot p$	δ
Si	4,8	3,32	15,9	15,9	+ 1,8
Ti	4,0	3,38	13,6	14,0	— 0,1
Zr	3,6	3,60	13,0	14,3	+ 0,2
Th	3,15	3,59	11,3	12,2	— 1,8
				Mittel: 14,1	

Auch hier bemerkt man in Spalte 3 einen beträchtlichen systematischen Gang, während die Abweichungen der Werte der Spalte 4 von ihrem Mittelwert regellos verteilt sind. Daß diese prozentual größer sind als in Tabelle 1, hat seinen Grund in der minderen Genauigkeit, mit der diese Werte gemessen sind. In Tabelle 3 sind zum Vergleich nochmals die in Frage kommenden Werte für die Oxyde der zweiten Gruppe dargestellt, jedoch wurde hier der kürzeste Abstand zwischen zwei Metallatomen aus den Atomvoluminis errechnet. Die Abweichungen vom Mittelwert sind hier etwas größer als in Tabelle 1, im übrigen ist das Bild aber dasselbe wie dort.

Tabelle 3. Zweite Gruppe.

	$\Delta\varphi$	b	$b \cdot \Delta\varphi$	$b^2 \Delta\varphi \cdot p$	δ
Be	3,45	2,63	9,10	8,05	— 0,75
Mg	3,01	2,98	9,0	9,0	+ 0,2
Ca	2,40	3,38	8,10	9,23	+ 0,43
Sr	2,15	3,62	7,80	9,49	+ 0,69
Ba	1,80	3,66	6,57	8,13	— 0,67
				Mittel: 8,8	

In Tabelle 4 sind nun die Daten für die Oxyde der dritten Gruppe zusammengestellt. Leider liegt hier offenbar bei Boroxyd ein Meßfehler vor. Ein solcher ist, wie auch Herr Spanner zugibt, sehr leicht möglich, weil man bei diesen Substanzen hoher Austrittsarbeit zu sehr hohen Temperaturen gehen mußte, um mit den angewandten Mitteln meßbare Elektronenemission zu erhalten. So ist der Schmelzpunkt des Materials (580°) um mindestens 500° überschritten worden und auf diese Weise, entsprechend den Versuchen von R. Götz[1] und A. Wehnelt und S. Seiliger[2], über Erniedrigung der Austrittsarbeit beim Schmelzpunkt eine zu kleine Austrittsarbeit vorgetäuscht worden. Eine Neubestimmung der Austrittsarbeit von Boroxyd bei niedrigen Temperaturen wäre deshalb sehr

[1] R. Götz, Phys. ZS. **24**, 377, 1923 und **26**, 207, 1925.
[2] A. Wehnelt und S. Seiliger, ZS. f. Phys. **38**, 443, 1926.

wünschenswert. Nimmt man für Boroxyd einen Wert von $\Delta\varphi$ von 4,5 als richtig an, wie es bei einer Meßgenauigkeit von 10 Proz. der oberen Fehlergrenze entsprechen würde, so ergeben sich die an zweite Stelle gesetzten Werte und mithin dieselbe Konstanz in der dritten Gruppe wie in den übrigen. Bei der Unsicherheit, die den $\Delta\varphi$-Werten besonders in den höheren Gruppen heute noch anhaftet, kann man die Übereinstimmung zwischen Formel 2 und Erfahrung als befriedigend bezeichnen. Es soll daher im folgenden noch einmal kurz das Bild der Austrittsarbeit, wie es sich aus den hier zugrunde gelegten Anschauungen ergibt, zusammengefaßt und gezeigt werden, welche weiteren Konsequenzen sich aus ihnen ergeben.

Tabelle 4. Dritte Gruppe.

	$\Delta\varphi$	b	$b \cdot \Delta\varphi$	$b^2 \Delta\varphi \cdot p$	δ
B	(4,15)	3,58	(14,7)	(13,9)	— 0,1
	4,5		16,1	15,8	
Al	3,95	3,89	15,7	15.7	— 0,2
Sc	3,6	4,15	14,9	16,8	+ 0,9
Y	3,1	4,39	13,2	15,2	— 0,7
				Mittel: 15,9	

Die Austrittsarbeit ist zu leisten gegen die Kräfte von Ladungen, die in einer äußerst dünnen monomolekularen Oberflächenschicht verteilt sind. Diese Ladungen können angesehen werden als herstammend von der infolge hoher Temperatur erfolgten Dissoziation der in der Oberflächenschicht des emittierenden Materials vorhandenen Moleküle, von der elektrolytischen Wirkung der angelegten Spannung oder von beiden Einflüssen zusammen. Jedenfalls darf zur Berechnung der positiven Ladungsdichte nicht der Abstand der Metallatome im Festkörperverband zugrunde gelegt werden, sondern sie muß aus der Summe der Atomvolumina errechnet werden. Je größer die Anzahl dieser Ladungen im Quadratzentimeter ist, desto größer ist auch die zu leistende Austrittsarbeit. Die kleinere Austrittsarbeit des Bariumoxyds gegenüber dem Calciumoxyd folgt also beispielsweise aus dem größeren „Molekularquerschnitt“ des Bariumoxyds.

Des weiteren kann man auch die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen als mit den glühelektrischen identisch ansehen. Denn die Schwierigkeit, daß ein Elektron keine Strahlung absorbieren kann, wenn es, wie in früheren Theorien als frei angenommen wird, besteht hier nicht. Vielmehr kann ein Elektron, das sich in einem Nahewirkungsfeld,

befindet, wie das durch die Annahme 2 charakterisierte, sehr wohl als strahlungsabsorptionsfähig angesehen werden.

Für die Frage nach einer Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dieser letzteren und dem Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht des emittierenden Materials, und zwar wird die Austrittsarbeit kleiner mit steigender Temperatur. Demgemäß wird auch zwischen zwei Elektroden gleichen Materials, aber verschiedener Temperatur ein Kontaktpotential bestehen, was der Differenz der Austrittsarbeiten entspricht.

Spuren der α-Teilchen in dicker Bromsilber-Gelatineschicht der photographischen Platten.

Von **L. Myssowsky** und **P. Tschishow** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen und 2 Tafeln. (Eingegangen am 14. Juni 1927.)

In den im Laboratorium des Radiuminstituts besonders angefertigten photographischen Platten mit Emulsionsschicht, dicker als 50 μ, wurden Spuren einzelner α-Teilchen untersucht. Es konnte beobachtet werden, daß die meisten Spuren als geradlinige Punktreihen erscheinen. Unter ihnen wurden selten vorkommende gebrochene Spuren mit Ablenkungen bis 90° und Gabelungen gefunden. Zum einwandsfreien Beweis des Vorhandenseins der Ablenkungen und Gabelungen haben wir stereoskopische Aufnahmen der Spuren verwendet. Mit Hilfe derselben Platten gelang es, die Aufgabe der kontinuierlichen Registrierung der Emission einzelner α-Teilchen zu lösen.

Die wichtigste Methode der Beobachtung der α-Teilchen ist die Szintillationsmethode. Dieser Methode, die durch Arbeiten von Rutherford, Geiger und anderen erfolgreich entwickelt wurde, mangelt aber die Objektivität. Durch Anwendung des Verfahrens von Geiger und Werner[1], der gleichzeitigen Zählung der Szintillationen durch zwei Beobachter, ist dieser Mangel einigermaßen behoben worden. Es muß bei dieser Methode noch in Rechnung gezogen werden, daß nicht alle auf den Zinksulfidschirm fallende α-Teilchen diesen zum Szintillieren erregen, und daß nicht alle α-Teilchen, welche die Szintillationen hervorrufen, durch den Beobachter wahrgenommen werden, und endlich, daß ein gewisser Teil der Szintillationen im Zinksulfidschirm selbst entsteht. Außerdem ist die Beobachtung der Szintillationen an und für sich schwer und ermüdend und verlangt eine vorläufige längere Übung. Die erwähnte Methode hat jedoch den großen Vorzug, daß sie die α-Teilchen kontinuierlich nachzuzählen gestattet. Die andere wichtige Methode der Beobachtung der einzelnen α-Teilchen, die sich durch ihre Objektivität und Anschaulichkeit auszeichnet, ist die Wilsonsche Nebelmethode. Obwohl diese, besonders nach den von Shimizu, Blackett, Meitner und Freitag und anderen ausgeführten Verbesserungen, in der Forschung über α-Teilchen eine hervorragende Bedeutung hat, kann sie doch zur kontinuierlichen Beobachtung der α-Teilchen nicht verwendet werden.

[1] H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **21**, 187, 1924.

Nachdem Kinoshita[1] im Jahre 1910 festgestellt hat, daß jedes auf die photographische Platte fallende α-Teilchen die Keime des Bromsilbers zur Entwicklung fähig macht, und nachdem Reinganum[2] im Jahre 1911 gezeigt hat, daß ein α-Teilchen bei streifender Inzidenz nach der Entwicklung der Platte eine Spur als Punktreihe hinterläßt, schien es möglich zu sein, die Szintillationsmethode durch die photographische zu ersetzen. Da jedes auf die Photoplatte auffallende α-Teilchen eine bestimmte Spur verursacht, konnte man hoffen, daß zur Beobachtung und Zählung der α-Teilchen eine objektive Methode gefunden sei. In der Tat hat Mayer[3] in seiner Arbeit über die Streuung der α-Teilchen durch Metallfolien einen Versuch gemacht, auf dem photographischen Wege einzelne α-Teilchen nachzuzählen. Dasselbe wollten auch Sahni[4] in seiner Arbeit über die Streuung der α-Teilchen in Luft und Mühlestein[5] in der Arbeit über die Emission der α-Teilchen von radioaktiven Kristallen durchführen. Nichtsdestoweniger hat bis jetzt die photographische Methode keine bedeutende Verwendung erhalten, was sich durch vorhandene Unvollkommenheiten in den benutzten photographischen Platten, wie weiter erläutert wird, erklären läßt.

Die Spuren einzelner α-Teilchen auf der photographischen Platte wurden sorgfältig von Michl[6] untersucht; er stellte fest, daß alle Spuren geradlinige Punktreihen bildeten. Die am Rande der Platte beobachteten Abweichungen der Spuren von der Geradlinigkeit ließen sich nach einem Kontrollverfahren durch die Deformation der Gelatineschicht beim Austrocknen erklären. Makower und Walmsley[7] haben die Spuren mikro-photographiert und gefunden, daß einzelne von ihnen gebrochen erschienen, was auf die Streuung der α-Teilchen in der Emulsionsschicht zurückzuführen war. Dies bestätigten Kinoshita und Ikeuti[8] und gaben eine Photographie solcher Ablenkung um 15° an. Sie wiesen darauf hin, daß sie Ablenkungen von der Ordnung 90° nicht auffinden konnten. Auch Sahni[9] konnte Knicke auf einzelnen Spuren der α-Teilchen beobachten. Mühlestein[10], der ausführlich die

[1] S. Kinoshita, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 432, 1910.
[2] M. Reinganum, Phys. ZS. **12**, 1076, 1911.
[3] F. Mayer, Ann. d. Phys. (4) **41**, 931 (960), 1913.
[4] R. Sahni, Phil. Mag. (6) **33**, 290, 1917.
[5] E. Mühlestein, Arch. sc. phys. et nat. (4) **44**, 63, 1917.
[6] W. Michl, Wiener Ber. **121** [2a], 1431, 1912.
[7] W. Makower und H. P. Walmsley, Proc. Phys. Soc. **26**, 261, 1914.
[8] S. Kinoshita und H. Ikeuti, Phil. Mag. (6) **29**, 420, 1915.
[9] R. Sahni, Phil. Mag. (6) **29**, 836, 1915.
[10] E. Mühlestein, Arch. sc. phys. et nat. (5) **4**, 38, 1922.

Wirkung der α-Teilchen auf die photographische Platte studierte, hat gezeigt, daß das Verhältnis zwischen den Reichweiten der α-Teilchen verschiedener Radioelemente in Gelatineschichten unverändert bleibt. Was die Ablenkungen der α-Teilchen betrifft, so stehen seine Ergebnisse im Widerspruch mit denen, welche von den meisten Forschern angegeben wurden. Er war nicht imstande, auch nur eine einzige Ablenkung zu entdecken, die er als Streuung der α-Teilchen deuten konnte; er hält vielmehr die Mikrophotographien der Ablenkungen von Makower und Walmsley für nicht überzeugend und spricht die Vermutung aus, daß diese Forscher in ihrem Schlusse über das Vorhandensein der Ablenkungen unter dem Einfluß der jüngst zu der Zeit publizierten, hervorragenden Arbeiten von Wilson ständen. Sowohl zum Fixieren der α-Teilchen für die nachfolgende Zählung als auch für spezielle Untersuchungen benutzten alle erwähnten Forscher gewöhnliche Diapositivplatten. Die Anwendung dieser Platten ist aber, wie schon bemerkt, wenig vorteilhaft. Die Dicke der empfindlichen Schicht auf diesen Platten ist im Vergleich zu der Ordnung der Spurlängen klein. Sie beträgt nämlich ungefähr 10 bis 15 μ, die Länge der Spuren dagegen 25 bis 50 μ. Deswegen können die Spuren auf den gewöhnlichen photographischen Platten sich nur bei streifender Inzidenz der α-Teilchen ganz ausbilden. Das Ausnützen der streifenden Inzidenz ist aber unbequem, weil dann verschiedene Punkte der Emulsionsschicht von der Quelle der α-Teilchen ungleich entfernt, die Spuren auf der Platte unregelmäßig verteilt sind, bei genügend großer Zahl die Spuren einander überdecken, und es endlich schwer ist, genau festzustellen, welch ein Öffnungswinkel einer bestimmten Flächengröße auf der photographischen Platte entspricht.

Es muß noch in Rechnung gezogen werden, daß beliebige photographische Platten (oder besser gesagt: beliebige Emulsionen) nach dem Entwickeln, ohne irgend eine Exposition, bei mikroskopischer Betrachtung schon in der empfindlichen Schicht eine gewisse Zahl schwarzer Punkte, Keime des ausgeschiedenen Silbers, enthalten. Auf diesen Mangel weist auch Sahni[1] hin. Er konnte aus mehreren Sorten von photographischen Platten nur zwei bis drei keimfreie auswählen. Unter diesen Umständen glauben Sahni[1] und Mühlestein[2], daß die photographische Methode zur Beobachtung der einzelnen α-Teilchen nicht anwendbar sei. Wir haben versucht, photographische Platten mit dicker Bromsilbergelatineschicht zu benutzen, um die beschriebenen Unvollkommenheiten zu be-

[1] R. Sahni, Phil. Mag. (6) **29**, 836, 1915.
[2] E. Mühlestein, Arch. sc. phys. et. nat. (5) **4**, 38 (62), 1922.

seitigen. Wir konnten uns dabei überzeugen, daß eine geringe Zahl solcher Punkte in der dicken Schicht das Unterscheiden der Spuren nicht im mindesten erschwert, weil diese, wenn sie in der Schicht völlig ausgebildet sind, immer als geradlinige Punktreihen erscheinen, so daß sie von anderen vorhandenen fremden Punkten sicher getrennt werden können.

Da photographische Platten mit dicker Emulsionsschicht nicht käuflich sind, wurden sie im hiesigen Institut angefertigt. Als Glasplatten dienten Präpariergläser, die sich bequem auf den Kreuztisch des Mikroskops legen lassen und deshalb in allen Richtungen untersucht werden können. Man tauchte die Glasplatte, um sie zu reinigen, zunächst in Salpeter- oder Salzsäure, wusch sie mit Alkohol und erwärmte sie unmittelbar vor dem Begießen. Da es zur Fixierung der α-Teilchen nicht notwendig ist, daß die Platten besondere Eigenschaften haben, was gewöhnlich in der Photographie verlangt wird, wurde ein einfaches Rezept für die Zusammenstellung der Emulsion und die Art ihrer Ausführung gewählt.

Zur Zusammenstellung der Emulsion (nach einem Rezept von J. M. Eder) wurden drei Lösungen genommen:

I		II		III	
Destill. Wasser	70 cm³	Destill. Wasser	70 cm³	Destill. Wasser	70 cm³
KBr	8 g	$AgNO_3$	10 g	Harte Gelatine	7 g
Harte Gelatine	3,5 g				

Die Gelatine wurde vor dem Gebrauch in destilliertem Wasser aufgeweicht und abgepreßt. Das eingesaugte Wasser wurde genau berechnet (die feuchte abgepreßte Gelatine wog ungefähr viermal soviel wie die trockene) und die Menge des Wassers entsprechend vermindert. Diese drei Lösungen erwärmte man auf einem Wasserbad. Die Gelatine, die zuerst nur aufquoll, löste sich beim Erwärmen und Umrühren allmählich auf. Nach ihrer vollständigen Lösung und nach Erwärmen auf 60° wurde das Gemisch II tropfenweise, um das Entstehen der Flocken zu vermeiden, in das Gemisch I, das unterdessen beständig gerührt wurde, hineingegossen. Die neuentstandene Lösung, die schon ein empfindliches Pigment enthielt, ließ man nicht kochen, oder lange in der Wärme stehen und dabei „reifen“ (was gewöhnlich zur Steigerung der Emulsionsempfindlichkeit gemacht wird), um eine sehr feinkörnige Emulsion, welche auf den diapositiven und noch besser auf den photomechanischen Platten vorhanden ist, zu erhalten. Danach goß man das neue Gemisch mit der Lösung III zusammen und erhielt so eine fertige Emulsion, die dann durch ein Sämischleder auf die wagerecht gelegten Glasplatten tropfenweise auf-

filtriert wurde. Auf diese Weise konnte man das Filtrieren und das Übergießen in einer Operation vereinigen. Die Emulsion wurde so dick auf die Glasplatte gegossen, daß eine genügende Schicht nach dem Trocknen entstand. Man hielt das Geschirr, in welchem sich die Emulsion befand, im warmen Wasser, damit sie beim Filtrieren (Begießen) nicht abkühle und dadurch nicht gerinne. Nach der Abkühlung und Gerinnung der gegossenen Emulsionsschicht wurden die Platten sofort im fließenden Wasser zwei bis drei Stunden lang, um überflüssige Salze zu lösen, gespült und endlich ein bis zwei Tage lang getrocknet. Es war wichtig, um die Zahl störender schwarzer Punkte zu vermindern, für die zum Fixieren der α-Teilchen bestimmten photographischen Platten möglichst reine Chemikalien zu benutzen, die Anfertigung sauber durchzuführen und rote Belichtung bei Zubereitung der Emulsion zu vermeiden. Ebenso vorsichtig mit dem roten Lichte muß man auch bei der Exposition und der Entwicklung der Platten vorgehen, weil auch bei diesen Operationen das Entstehen der schwarzen Punkte nicht ausgeschlossen ist.

Die so zubereiteten photographischen Platten konnten jetzt zur Aufnahme der α-Strahlen gebraucht werden. Man benutzte diese Platten längstens ein bis zwei Wochen nach ihrer Verfertigung, um das Erscheinen des Schleiers bei der Entwicklung zu vermeiden. Das Sichtbarmachen der Spuren der α-Teilchen in der dicken Bromsilbergelatineschicht wurde nach einer Reihe von Proben mit einem Entwickler vollzogen, der die Schicht möglichst gleichmäßig angriff. Der geeignete Entwickler bestand aus:

Destill. Wasser	440 cm³
Na_2SO_3 krist.	30 g
Hydrochinon	6 g
KBr	2 g
KOH	2 g

Zugleich wurde auch eine passende Entwicklungsdauer festgestellt. Nach dem Entwickeln, wozu 15 Minuten hinreichend waren, und sorgfältigem Abspülen wurden die Platten im sauren und gerbenden Fixierbad fixiert Dies Fixierbad war eine Mischung folgender Lösungen:

I		II	
Wasser	1000 cm³	Wasser	75 cm³
$Na_2S_2O_3$	250 g	Na_2SO_3 krist.	7,5 g
		$C_2H_4O_2$	15 cm³
		$KAl(SO_4)_2$ krist. . . .	3,5 g

Nach dem Fixieren wurden die Platten zwei bis drei Stunden wieder im fließenden Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: Als Quelle der α-Strahlen diente eine Nadel mit aktivem Niederschlag der Radiumemanation. Durch Berühren oder leichtes Ankratzen mit der Nadelspitze der inneren Fläche eines zerschlagenen Röhrchens, das ungefähr 1 mm dick und 1 cm lang war und ein Millicurie der Emanation einschloß, erhielt man eine punktförmige Quelle der α-Strahlen. Vor dem Auftragen des aktiven Niederschlags auf die Spitze wurden die Trümmer des Röhrchens sorgfältig im Alkohol gewaschen. Im Verlauf von 15 bis 20 Minuten nach der Aufnahme des Niederschlags stellte man die Nadel zum Zwecke der Exposition vorsichtig im Abstand von 0,5 mm bis 2 mm über der Platte auf. Bei der Betrachtung des nach der Bestrahlung der Platte mit α-Strahlen entstandenen schwachen Fleckchens, welches unter der Strahlenquelle nach der Entwicklung und Fixierung auftrat, wurde mit einem Mikroskop 200- bis 300facher Vergrößerung wahrgenommen, daß dieses Fleckchen aus einer Menge radial auseinandergehender, kleiner, punktreihenförmiger Spuren besteht. Am besten konnten die Spuren bei 600- bis 700facher Vergrößerung (ohne Immersion) beobachtet werden. Zur bequemeren Untersuchung wurden die Platten auf den Kreuztisch des Mikroskops gelegt, auf dem sie in zwei zueinander senkrechten Richtungen kontinuierlich bewegt werden konnten. Die schematische Verteilung der Spuren der α-Teilchen im Schnitte durch das Zentrum des Fleckchens ist in der Fig. 1 abgebildet.

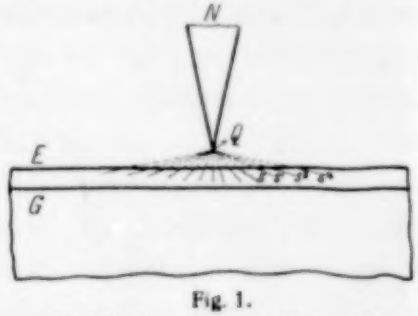


Fig. 1.
N Nadelspitze, *Q* α-Strahlenquelle, *E* Emulsionsschicht, *G* Glasplatte, *s*, *s'*, *s*² ... *s*ⁿ Spuren.

Aus dieser Figur ersieht man, daß, je senkrechter die α-Teilchen die Emulsionsschicht treffen und je näher ihre Spuren dem Zentrum liegen, sie desto mehr in die Gelatine eindringen. Da im Gesichtsfeld des Mikroskops nur eine gewisse Ebene sichtbar ist, die parallel zur Platte liegt, deren Punkte sich zugleich im Fokus befinden, so kann man nur die Punkte jeder Spur deutlich sehen, welche gerade in dieser Ebene liegen. Deshalb können nur die Spuren, welche genügend weit vom Zentrum abstehen, ihrer ganzen Länge nach beobachtet werden. Die Spuren der senkrechten Inzidenz gestatten aber nicht mehr als zwei bis drei Punkte auf einmal zu sehen. Durch Drehen der Mikrometerschraube des Mikroskops können beliebige Spuren von Punkt zu Punkt verfolgt werden.

Die Untersuchung der Spuren der α-Teilchen mit Hilfe des Mikroskops zeigt, daß die meisten von ihnen geradlinige Punktreihen sind. Um die Länge und die Richtung einer einzelnen Spur zu bestimmen, wurde folgendes Verfahren angewandt. Die Ablesung an der Mikrometerschraube ergab die Tiefendifferenz $z_2 - z_1$ zwischen dem ersten und letzten Punkte der Spur, und zwei zueinander senkrechte Ablesungen an der Okularskale die übrigen Koordinatendifferenzen $x_2 - x_1$ und $y_2 - y_1$. Diese Zahlen erlaubten auszurechnen, daß die Längen der Spuren ungefähr 40 bis 50 μ betrugen, was im Einklang mit den Angaben der anderen Forscher steht und der Reichweite der α-Teilchen des RaC in der Gelatine entspricht. Die Zahl der Punkte, welche die Spuren bildeten, variierte zwischen 10 und 20. Den Schwankungen in der Länge und der Punktzahl waren hauptsächlich diejenigen Spuren unterworfen, welche auf Platten verschiedener Anfertigung erzeugt waren, was sich wahrscheinlich durch die Eigenschaften des verwendeten Materials (Gelatine) und durch die Herstellung selbst erklären läßt.

Fig. 2.

Die Fig. 2 ist eine der Mikrophotographien geradliniger Spuren, welche die besprochenen Eigenschaften der letzteren bestätigt.

Die (lineare) Vergrößerung des Mikroskops, mit der die Aufnahme gemacht wurde, betrug 640. Die Photographie gibt nur einen sehr kleinen Teil (ungefähr $1 : 10^4$) der Platte in 5 mm Abstand vom Zentrum des Fleckchens wieder, weshalb auch die Spuren in der Figur einander parallel erscheinen. Die Spuren sind von unten nach oben gerichtet. Die Nadelspitze war in diesem Falle in 0,3 mm Abstand von der Platte aufgestellt, so daß beim erwähnten Abstand vom Zentrum des Fleckchens die α-Teilchen die Platte schon genügend streifend trafen und somit fast ihrer ganzen Länge nach in den Fokus zu liegen kamen. Man kann auf jeder Spur ungefähr 15 Punkte zählen. Die Längen beider Spuren sind einander fast gleich; die absolute Größe jeder von ihnen beträgt 50 μ.

Auf einer dieser Spuren (der rechten) kann eine kaum sichtbare Ablenkung um 1 bis 2° bemerkt werden. Fremde, längs der ganzen Photographie zerstreute Punkte stören das Erkennen der Spuren nicht.

Durch sorgfältige Untersuchung der Platte auf dem Kreuztisch des Mikroskops wurde festgestellt, daß unter den geradlinigen und radial gerichteten Punktreihen, die immer in überwiegender Zahl auf der Platte vorkommen, auch Spuren vorhanden sind, welche einige besondere Eigenschaften haben.

Man konnte unter den Spuren an verschiedenen Stellen der Platte seltene und ohne irgend eine Regelmäßigkeit zerstreute, auch geradlinige, aber nicht radial gerichtete Punktfolgen beobachten. Sie durchkreuzen verschiedenartig die Platte, was darauf hindeutet, daß sie keine bevorzugte Richtung haben. Es ist möglich, daß diese Spuren von einigen Emanationsatomen, welche sich auf der Platte absetzen, herstammen. Die Zahl der beschriebenen Punktreihen hängt nur vom sorgfältigen Waschen der Glastrümmer mit dem Niederschlag und von der Anwesenheit geringer Emanationsspuren in der Umgebung ab. Manchmal bildeten diese Spuren eine Art Stern, d. h. es kamen zwei bis fünf Spuren vor, die alle von einem Punkte ausgingen, welcher auf der Emulsionsschicht lag. Solche Sternchen stammten von Stäubchen des aktiven Niederschlags her. Die Zahl nicht in radialer Richtung verlaufender Punktreihen bleibt bei sorgfältigem Waschen der Glastrümmer in Alkohol und vorsichtigem Exponieren sehr klein.

Außer den beschriebenen Spuren wurden auch sehr selten gebrochene beobachtet. Der Anfangsteil dieser Spuren war radial gerichtet, der zweite Teil dagegen war nach der einen oder anderen Seite abgelenkt. Man konnte erkennen, daß die beiden Teile der Spuren, jeder für sich, geradlinig, und daß die Winkel der Knicke scharf ausgeprägt sind. Diese geknickten Spuren kommen unter den übrigen ganz zufällig vor, und ihre Herkunft ist natürlich der Streuung der Teilchen in der Emulsionsschicht zuzuschreiben. Die Größe der Ablenkungswinkel ist verschieden, aber übersteigt nicht 90°. Man konnte sich aber überzeugen, daß, je größer die Winkel der Knicke sind, sie desto seltener vorkommen, was auch nach der Theorie der Streuung der α-Teilchen zu erwarten war. Während die um 10 bis 20° geknickten Spuren einige pro Mille der geradlinigen bildeten, wurden die Ablenkungen, die unter rechtem Winkel zur Anfangsrichtung standen, nicht häufiger als eine auf einer Platte mit ungefähr 10^4 Spuren beobachtet. Die Eckpunkte sind an verschiedenen Stellen der Spuren anzutreffen. Kleine Knicke am Ende

der Punktreihen sind öfter zu sehen. Bis jetzt war die Rede von Spuren, welche nur eine Ablenkung zeigten, was sich durch einfache Streuung der Teilchen in der Emulsionsschicht erklären läßt. In einigen Fällen glaubte man aber auch zwei Ablenkungen an ein und derselben Spur zu bemerken, was auf eine zweifache Streuung zurückzuführen ist.

Es geschah zuweilen, daß die Spuren ganz oder teilweise einander überdeckten, und daß Punktfolgen, welche von der Emanation stammten, sich mit den anderen kreuzten. Wenn das Ende einer Spur mit dem Anfang oder dem Ende einer Emanationsspur zusammentrifft, so kann das beim flüchtigen Blick den Eindruck erwecken, daß man es mit einer geknickten Spur zu tun hat. Meistens konnte man schon durch einfaches Drehen der Mikrometerschraube feststellen, ob wirklich alle Punkte zu ein und derselben Spur gehören. Falls aber die Kreuzungsstellen fast gänzlich in einem Fokus lagen, was bei streifender Inzidenz der Fall war, war eine Entscheidung durch Bewegung der Mikrometerschraube allein nicht zu treffen.

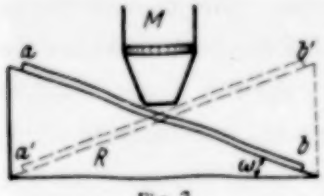


Fig. 3.

Da das Vorhandensein gestreuter α-Teilchen bis in die neueste Zeit bestritten wurde, hielten wir es für nützlich, um ihr Vorhandensein objektiv nachzuweisen, im folgenden stereoskopische Mikrophotographien einiger Fälle der Ablenkungen mitzuteilen.

Um eine stereoskopische Abbildung irgend einer Spur bei 600- bis 700facher Vergrößerung des Mikroskops zu erhalten, photographierten wir die Punktreihe zweimal bei zwei symmetrisch zueinander geneigten Aufstellungen der Platte. Die photographische Platte (Fig. 3) wurde auf einen kleinen Rahmen R mit schräg abgeschnittenen Kanten gelegt und dieser auf dem Kreuztisch des Mikroskops M aufgestellt. Die Lichtquelle bestrahlte die Platte, wie gewöhnlich, von unten. Einmal wurde die Platte in die Lage ab und sodann in die Lage $a'b'$ gebracht, und beidemal ein und dieselbe Spur aufgenommen. Der Neigungswinkel ω betrug 20°. Bei den beschriebenen Lagen der Platte befand sich das ganze Gesichtsfeld nicht auf einmal im Fokus, sondern nur ein gewisser Streifen parallel zur Winkelkante des Rahmens. Beim stereoskopischen Beschauen der erhaltenen paarigen Abbildungen treten die Spuren plastisch hervor.

In Fig. 1 der Tafel 2 ist eine stereoskopische Mikrophotographie einer fast geradlinigen Spur wiedergegeben. Beim stereoskopischen Beschauen dieser zwei Abbildungen erscheint die Spur mit einem kaum sichtbaren Knick in der Mitte im Raum gelegen. Man sieht deutlich, daß diese

Punktreihe nach oben verläuft und sich in die empfindliche Schicht vertieft; diese Spur, wie auch alle anderen beigefügten Spuren, ist von unten nach oben gerichtet. Die Aufnahme wurde vollzogen, indem man die mittleren Punkte der Spur fokussierte. Der am Ende der Spur rechts anliegende Punkt tritt im Gegensatz zu der Punktreihe vor und ist allem Anschein nach an der Oberfläche der Emulsionsschicht gelegen. Dieser zufällig vorhandene Punkt verstärkt die Plastik des Bildes. Im Vergleich zu den in Fig. 2 abgebildeten Spuren ist die Gestalt der Punktfolge ein wenig verschieden, da in beiden Fällen zur Anfertigung der Emulsion verschiedene Arten von Gelatine benutzt wurden.

Eine andere Spur mit einem kleinen Knick, welcher beim vierten Bromsilberkorn auftritt, ist in Fig. 2 der Tafel 2 dargestellt. Nach dem erhaltenen Stoße wird die Bahn des α-Teilchens nach rechts und nach oben abgelenkt. Beim Vergleich der geknickten Spur mit der benachbarten geradlinigen erkennt man, daß der gebrochene Teil im Verhältnis zur Anfangsrichtung nach oben abgelenkt ist.

Bereits einen größeren Knick in der Bahn, gerade in der Mitte, erhält die Spur des α-Teilchens, welche in Fig. 3 der Tafel 2 abgebildet ist. Auch in diesem Falle ist deutlich zu sehen, daß die Ablenkung des α-Teilchens beim Passieren des Keimes stattfand. Nach dem Zusammenstoß setzt das α-Teilchen seine Bahn nach der Tiefe fort.

In der Fig. 1 der Tafel 3 ist ein Knick um ungefähr 75° gezeigt, wobei die Ablenkung des α-Teilchens am Anfang der Bahn entstand. Am Eckpunkt des Knickes ist auch ein Keim zu sehen. Der Anfang dieser Spur verläuft parallel einer anderen, die nahe dabei liegt, und durchkreuzt diese weiterhin nach erfolgter Ablenkung. Die beiden Punktreihen gehen sehr wenig in die Tiefe, weil sie bei stark streifender Inzidenz der α-Teilchen gebildet werden. Die hier mehr als in anderen Figuren auftretenden fremden Punkte erschweren das Unterscheiden der Spuren keineswegs.

Wie erwähnt, überschritten die Winkelgrößen bei Einzelstreuung nicht 90°. Eine fast rechtwinklige Ablenkung ist in Fig. 2 der Tafel 3 zu sehen. Im Stereoskop kann man erkennen, daß die zwei zueinander fast senkrechten Punktfolgen einer und derselben Spur angehören. Die gesamte Länge der gebrochenen Spur ist der der benachbarten gleich. Eine kleine Unvollkommenheit der Gelatine auf der Schichtfläche und andere Punkte und Flecke heben die Plastik des Bildes noch mehr.

Zum Schlusse der Behandlung der geknickten Spuren muß bemerkt werden, daß ihre Zahl auf die Gesamtzahl der erhaltenen Spuren bezogen, auf Platten verschiedener Herstellung nicht dieselbe war, und daß

umso seltener Knicke beobachtet werden konnten, je feinkörniger die Emulsion der Platten war. In einigen sehr feinkörnigen empfindlichen Schichten war es überhaupt unmöglich Ablenkungen aufzufinden. Dieser Umstand erklärt, weswegen Mühlestein in seiner Untersuchung keine geknickten Punktfolgen feststellen konnte. Zugleich sei bemerkt, daß die Zahl der Knicke an Spuren in dicken Bromsilbergelatineschichten größer als in dünnen sein muß. Man erkennt, daß die α-Teilchen nur bei völlig streifender Inzidenz in einer dünnen Emulsionsschicht ihre ganze Spurlänge bilden können, bei auftretender Streuung aber ihre Bewegungsrichtung ändern müssen, und sogar bei seitlicher Ablenkung höchstwahrscheinlich aus der Gelatineschicht herauszutreten gezwungen sind. In einer dicken Emulsionsschicht kann hingegen das α-Teilchen viel stärker die Bewegungsrichtung ändern, ohne die Emulsionsschicht zu verlassen.

Wenn man die Größe der Ablenkungswinkel und den immer im Knickpunkt vorhandenen Silberkeim in Betracht zieht, so ist anzunehmen, daß die Streuung der α-Teilchen hauptsächlich von den Atomen des Silbers verursacht wird.

Außer den gebrochenen Spuren kamen Punktreihen vor, welche sich gabelten und eine plötzliche Verzweigung der Spur bildeten. Mit Hilfe der stereoskopischen Aufnahmen überzeugte man sich, daß die meisten Gabelungen unecht waren; sie rührten von selbständigen, unter scharfem Winkel sich treffenden und in verschiedenen Ebenen liegenden Spuren her. Die echten Gabelungen waren merklich seltener als gebrochene Spuren anzutreffen. Auf vielen Platten wurden sie überhaupt nicht aufgefunden. Was die Gabelungen selbst angeht, so wurden diejenigen öfter beobachtet, welche einen scharfen Verzweigungswinkel bildeten. Die Gabelungen sind wahrscheinlich auf das Ausstoßen eines Atoms aus einem Gelatinemolekül zurückzuführen. In Fig. 3 der Tafel 3 ist eine der Gabelungen mit verhältnismäßig großem Winkel zu sehen. Mit Hilfe des Stereoskops kann man beobachten, daß der Zusammenstoß eines α-Teilchens mit einem Atom eine kleine Ablenkung der Bahn des α-Teilchens selbst erzeugt.

Bei der Untersuchung der Platten bemerkten wir, daß Krümmungen der Spuren vorkommen, was auch andere Forscher erwähnt haben, und was durch Deformation der Gelatineschicht gedeutet wurde. Die Eigenartigkeit dieser Krümmungen besteht darin, daß die Spuren nicht gebrochen, sondern zu einem Bogen abgerundet sind. Der Unterschied zwischen den gekrümmten und gebrochenen Spuren besteht darin, daß

dieser Krümmung nicht einzelne Punktfolgen unterworfen sind, sondern alle, die sich auf einem gewissen kleinen Teile der Platte befinden. Der Krümmungsgrad ist ein und derselbe für naheliegende Punktreihen und ändert sich allmählich nur beim Übergang zu benachbarten Teilen der Platte. Hauptsächlich sind solche Krümmungen am Rande der Platte zu beobachten. Auf einigen Platten aber kamen sie auch in der Mitte vor.

Eine genaue Anwendung der Theorie der Streuung von α-Teilchen im Falle ihres Durchgangs durch die Emulsion, bietet einige Schwierigkeiten, weil man es mit einem Material zu tun hat, dessen Hauptteil die Gelatine bildet. Die Gelatine selbst verursacht geringe Streuungen, während merkliche Ablenkungen nur durch Silberatome hervorgerufen werden. Beim Passieren der Emulsionsschicht treten Einzelstreuungen viel seltener auf als bei der Bewegung durch Silberfolien. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das α-Teilchen im ersten Falle den größten Teil seines Weges in der Gelatine zurücklegt und deshalb auf seiner ganzen Bahn weniger Silberatome antrifft. Die Gabelungen kommen ebenso selten vor, wie die Ablenkungen um große Winkel, weil zu ihrem Entstehen ein fast zentraler Stoß notwendig ist.

Aus den angestellten Untersuchungen ist schon zu ersehen, daß die Verwendung von Platten mit dicker Emulsionsschicht große Vorzüge gegenüber Platten mit dünner Schicht bieten kann. Der exakten Zählung der α-Teilchen können vorhandene Knicke und Gabelungen, ebenso auch Spuren von fremden radioaktiven α-Quellen nicht hinderlich werden, da in verdächtigen Fällen die stereoskopische Aufnahme immer ihren richtigen Nachweis gestattet. Die Genauigkeit der photographischen Methode kann deswegen beträchtlich vergrößert werden. Nach dieser Methode können sehr schwache radioaktive Stoffe untersucht werden, weil sogar ein einziges α-Teilchen auf der Platte fixiert wird, und weil die Bahnrichtung seine Herkunft zu bestimmen erlaubt. Ein anderer Vorzug dieser Methode liegt darin, daß auf einer einzelnen Platte tausende von Spuren beobachtet werden, was in vielen Fällen die Zahl der Aufnahmen bedeutend vermindern kann. Um die Anwendbarkeit der photographischen Platten mit dicker Emulsionsschicht zur kontinuierlichen Registrierung der Emission der α-Teilchen zu erproben, wurde folgender Versuch angestellt. Als Quelle der α-Teilchen diente eine Nadel, die zuvor in ein Glasröhrchen von 3 Millicurie Gehalt eingeschmolzen war. Diese Nadel wurde in eine eng umschließende Kapillare eingeschoben, und die Nadelspitze in 11 mm Entfernung von der Platte aufgestellt. Der Öffnungswinkel des α-Teilchenbündels betrug $\pi/80$. Um die Spuren besser

wahrnehmen zu können, wurde die Kapillare ein wenig geneigt gehalten, so daß sie einen Winkel von 10^0 mit der Normalen zur Platte bildete. Die Photographie eines Teiles der Platte, die bei einer Bewegungsgeschwindigkeit von 1 cm/min erhalten wurde, ist in Fig. 4 dargestellt, in der man deutlich sechs verschiedene Spuren sieht.

Da die Spuren bei fast senkrechter Inzidenz gebildet sind, so kamen nicht alle Punkte der Spuren zugleich im Fokus zu liegen, weswegen sie beim Vergleich mit den in Fig. 1 gezeigten anders erscheinen. Man kann nur zwei bis drei Punkte auf jeder Spur deutlich sehen; die übrigen erscheinen verschwommen und bilden eine Art Büschel an beiden Enden

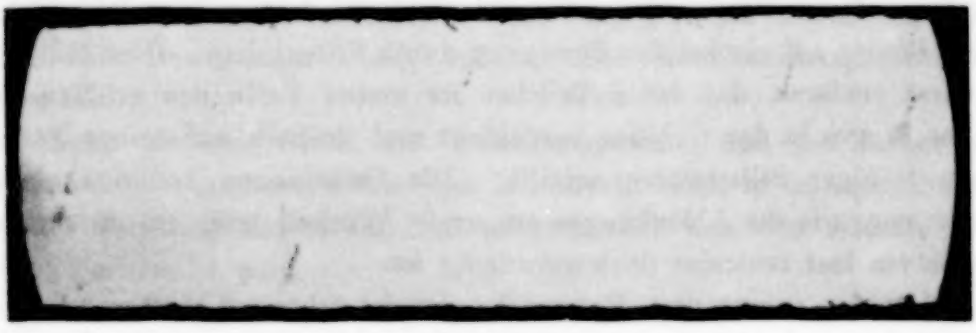


Fig. 4.

der Spur. Schon beim Betrachten der Photographie kann kein Zweifel herrschen, daß jede Spur einem einzelnen α-Teilchen zuzuschreiben ist. Beim Beschauen der Platte selbst mit Hilfe des Mikroskops, kann man jedoch besser jede Spur von Punkt zu Punkt verfolgen, und auf diese Weise haben wir uns überzeugt, daß jede Punktfolge aus 14 bis 17 Punkten gebildet wird.

In letzter Zeit ist die Frage nach der Anwendung photographischer Platten zur Registrierung der H-Teilchen im Zusammenhang mit Untersuchungen von Atomzertrümmerungen[1] sehr rege erörtert worden. Es ist zu erwarten, daß auch in diesem Falle die Platten mit dicker Emulsionsschicht von großem Nutzen sein können. Einige Versuche nach dieser Richtung sind im hiesigen Radiuminstitut in Vorbereitung.

Leningrad, Radiuminstitut, 9. Juni 1927.

---

[1] M. Blau, ZS. f. Phys. **34**, 285, 1925; Wien Ber. **134** [2a], 427, 1925; H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 679 (692), 1927.

Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle.

Von **Rudolf Hilsch** in Göttingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1927.)

Es wird die Ultraviolettdurchlässigkeit künstlicher Alkalihalogenid-Einkristalle untersucht. Schwermetalle als Verunreinigung im Ausgangsmaterial vermindern die Durchlässigkeit durch Absorptionsbanden. Werden die Schwermetalle durch Ultrafiltration der Schwefelammoniumniederschläge beseitigt, so sind künstliche Kristalle aus NaCl und KCl den natürlichen nicht unterlegen. Somit erhält man ein wohldefiniertes Grundmaterial für Alkalihalogenid-Phosphore.

1. Die Eigenabsorption einfach gebauter Kristalle ist vom Standpunkt der experimentellen Technik von großer Wichtigkeit: Bilden doch, neben dem doppelbrechenden Quarz mit seinen Nachteilen, die einfachen Kristalle des Flußspats, des Sylvins und des Steinsalzes das Material für Prismen und Linsen im Ultraviolett und im Ultrarot.

Flußspat und Sylvin sind wegen der großen Seltenheit reiner Kristalle sehr schwer zu beschaffen. Das leicht erhältliche Steinsalz hat infolge seiner Beimengungen von $MgCl_2$ den Nachteil der Hygroskopie.

Bei dieser Sachlage wendet sich das Interesse den Sylvin- und den Steinsalzkristallen zu, die sich neuerdings aus dem Schmelzfluß in großen klaren Kristallen herstellen [1] lassen, und zwar weitgehend frei von Hygroskopie.

Außer für den Bau von Spektralapparaten hat das synthetische Material neuerdings noch in einer anderen Richtung eine erhebliche Bedeutung gewonnen, nämlich als Grundmaterial von Kristallphosphoren [2]. Die bisher ganz überwiegend untersuchten Sulfidphosphore haben den Nachteil, daß ihre mikrokristalline Pulverform weder direkte optische Absorptionsmessungen zuläßt noch die Beobachtung des lichtelektrischen Primärstromes, der für die Erforschung der Phosphoreszenz ständig an Bedeutung gewinnt [3].

Voraussetzung für die Benutzung des synthetischen Materials ist jedoch in beiden genannten Fällen, daß seine optischen Eigenschaften das halten, was der sehr günstige Augenschein der klaren, aus dem Schmelzfluß gewonnenen Kristalle verspricht. Die Untersuchung dieser Frage

[1] S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

[2] R. Pohl und E Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1161, 1926.

[3] B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 98, § 4, 1920; **4**, 206, § 5, 1921; **21**, 1, 1924.

bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit, und zwar nur für den ultravioletten Spektralbereich. Messungen an künstlichem Sylvin und künstlichem Steinsalz stehen im Vordergrund, daneben werden auch einige Ergebnisse der Messungen an anderen Alkalihalogeniden mitgeteilt.

2. Versuchsanordnung. Die Absorption der Kristalle wurde mittels des lichtelektrischen Photometers von Elster und Geitel gemessen. Das Meßlicht entstammte teils einer Quecksilberlampe, teils verschiedenen Funkenstrecken. Das monochromatische Licht wurde mittels doppelter spektraler Zerlegung gewonnen. Wegen der Einzelheiten verweise ich auf die Beschreibung einer gleichen Apparatur, die Prof. Pohl[1] kürzlich gegeben hat.

Die Herstellung der Kristalle geschah im wesentlichen nach den Angaben von Kyropoulos, als Tiegel kamen solche aus Platin sowie aus unglasiertem Porzellan zur Anwendung. — Die Reinigung des Schmelzgutes wird in den nächsten Paragraphen angeführt.

Für die Messungen wurden die Kristalle in Form von Platten von meist 1 cm^2 Querschnitt gebracht. Auf Herstellung und Politur dieser Platten wurde große Sorgfalt verwandt. Ich beschreibe im folgenden einige technische Kunstgriffe, die bei ähnlichen Untersuchungen nützlich sein können.

Die Kristalle werden aus dem Schmelzfluß meist in Form kurzer Zylinder mit geriefelter Zylinderfläche gewonnen. Mit der Klinge eines Rasierapparates werden am äußeren Umfang kleine Splitter abgesprengt, um die Lage der Spaltflächen zu ermitteln. Die Abspaltung größerer Klötze von 1 oder 2 cm^3 Inhalt macht dann keine Schwierigkeit. Zwei gegenüberliegende Flächen werden zunächst auf einer matten Glasplatte mit Korund in Alkohol geschliffen. Zur Politur dient Diamantine in Alkohol auf einer mit Köperstoff überspannten Glasplatte. Gummifingerlinge verhindern das Beschlagen der Kristalle durch die Feuchtigkeit der Finger.

Die Herstellung sehr dünner Platten, etwa 2 oder 3 Zehntel Millimeter stark, gelingt ohne weiteres, wenn man nur nicht den Versuch macht, derartig dünne Spaltstücke von einem dicken Klotze abzutrennen. Dann wölbt sich das abgespaltene Blättchen derart, daß man es nicht mehr polieren kann. Man muß vielmehr mit einem Klotz von 5 mm Dicke anfangen, ihn in der Mitte durchspalten, das Spaltstück wieder in der Mitte spalten, und so fort. Dann bleiben auch die letzten nur einige Zehntel

[1] Nachr. d. Götting. Akad. d. Wissensch., Math.-phys. Klasse S. 185, 1926.

Millimeter starken Blättchen so eben, daß man sie ganz einwandfrei polieren kann.

3. Die Lichtabsorption im künstlichen Sylvin. Über die Absorption des natürlichen Sylvins sind folgende Angaben zu erwähnen:

Nach der Dissertation von Handke (Berlin 1909) ist natürlicher Sylvin bis 181 mμ herab durchlässig (Vakuumspektrograph!).

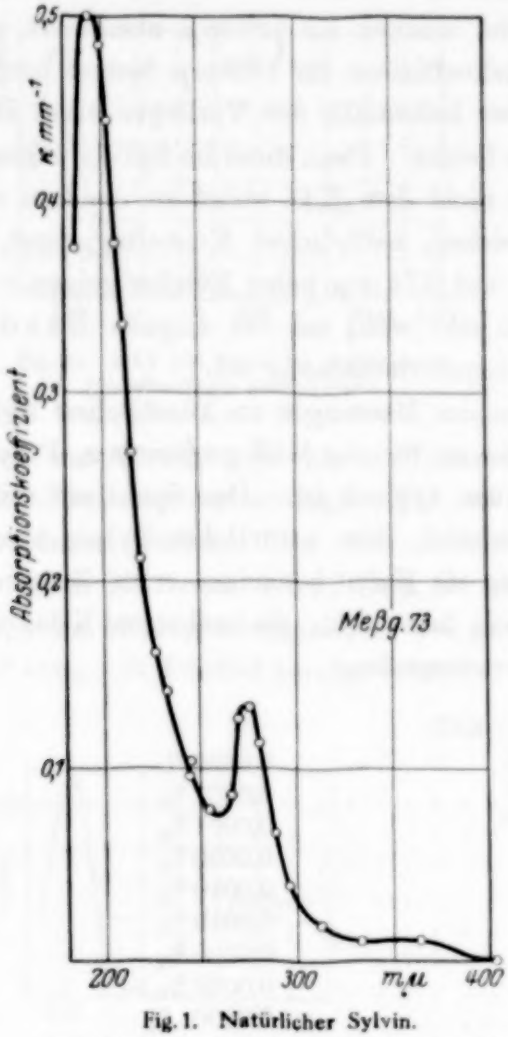


Fig. 1. Natürlicher Sylvin.

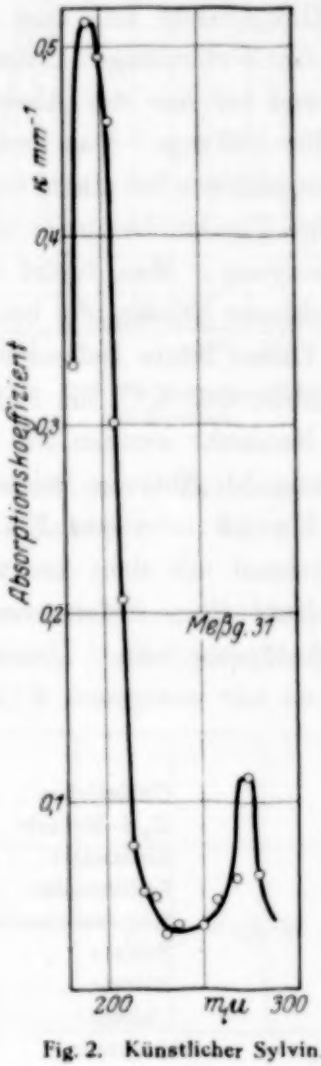


Fig. 2. Künstlicher Sylvin.

Der Absorptionskoeffizient ist definiert als

$$\varkappa_{(\mathrm{mm}^{-1})} = \frac{1}{d} \cdot \mathrm{lognat}\, \frac{J_1}{J_2}.$$

F. F. Martens[1] erwähnt, daß sein Sylvinprisma die Wellenlänge 193 mμ erheblich stärker als ihre beiderseitigen Nachbarn (186 und 199 mμ) absorbiert. Diese Wellenlänge fällt daher in seinen bekannten Dispersionsmessungen aus.

[1] Ann. d. Phys. (4) **6**, 619, 1901.

Die von Martens beobachtete Absorption scheint sich in ähnlicher Weise bei vielen natürlichen Sylvinkristallen zu finden. Ich gebe als Beispiel die Messung 73, Fig. 1. Meine Messungen zeigen also außer der von Martens genannten Absorption bei etwa 193 mμ noch eine schwächere, von Martens nicht beschriebene Absorptionsbande bei etwa 274 mμ. Außerdem ist die Übereinstimmung zwischen Martens und mir auch bei der Hauptbande nur eine angenäherte: Martens betont ausdrücklich, daß die Wellenlänge 193 mμ viel stärker als 199 mμ absorbiert wird, während bei mir der Absorptionskoeffizient für 199 mμ fast so hoch ist wie für 193 mμ. Das besagt aber keinesfalls das Vorliegen eines Beobachtungsfehlers bei einem von uns beiden. Denn diese im Sylvin ungemein häufige Bandenabsorption gehört nicht dem KCl selbst an, sondern einer Beimengung. Man findet im gleichen, natürlichen Kristallaggregat eng benachbarte Stücke, die bei 193 und 274 mμ keine Banden zeigen.

Dieser letzte Befund ist also sehr wohl mit der Angabe Handkes vereinbar, daß KCl bis 181 mμ herab durchlässig sei.

Nunmehr wenden wir uns zu den Messungen an künstlichem Sylvin. Messung 31 gibt ein Beispiel, wie es für ein KCl purissimum, Präparat von Merck oder von Kahlbaum typisch ist. Das Spektrum stimmt weitgehend mit dem Ausgangsmaterial, dem natürlichen Sylvin überein.

Neuerdings liefert die Firma de Haën besonders reine Reagenzien mit Analysenschein. Dieser Schein lautete für die mehreren Kilogramm des von mir bezogenen KCl folgendermaßen:

KCl	
Unlösliches	0,0030 %
H_2S-Metalle	0,0001 %
Eisensalze	0,0001 %
Kaliumsalze	0,0020 %
Magnesiumsalze	0,0010 %
Sulfate	0,0010 %
Nitrate	0,0030 %
Chlorate	0,0003 %
Arsenate	0,00001 %

Messung 49, Fig. 3a, gibt die Absorptionsmessungen an einem Kristall, der in einem unglasierten Porzellantiegel geschmolzen war. Die Messung 61, Fig. 3b, bezieht sich auf einen Kristall aus einem Platintiegel.

Die Unterschiede beider Messungen sind nicht für das Tiegelmaterial charakteristisch. Es sind vielmehr zwei Beispiele gewählt, die zeigen, innerhalb welcher Grenzen auch bei gleichem Ausgangsmaterial die Absorption der künstlichen Kristalle schwankt.

Wesentlich ist uns weiter, daß das kleine Maximum bei 274 mμ in beiden Fällen erhalten bleibt.

Dies kleine Absorptionsmaximum läßt sich durch eine weitere Reinigung des Schmelzgutes beseitigen. Zu diesem Zweck wurde das KCl in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniumsulfid versetzt,

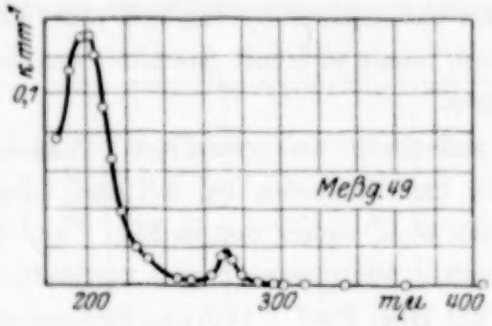


Fig. 3a. KCl (de Haën) im unglasierten Porzellantiegel geschmolzen.

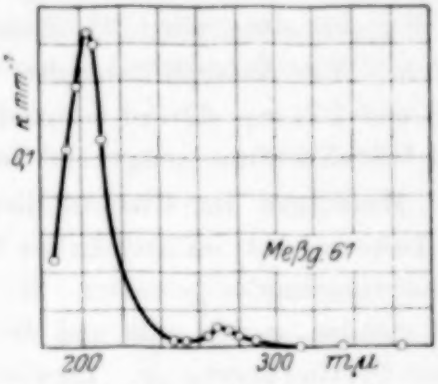


Fig. 3b. KCl (de Haën) im Platintiegel geschmolzen.

etwa eine Stunde gekocht und dann wiederholt durch Zsigmondysche Ultrafilter hindurchgesaugt. Das so gereinigte Material führte zu den Messungen Nr. 60.

Das Maximum bei 274 mμ ist ganz verschwunden, die Hauptbande bei etwa 193 mμ ist gegenüber den gewöhnlichen Purissimum-Präparaten auf etwa ein Fünftel herabgesetzt.

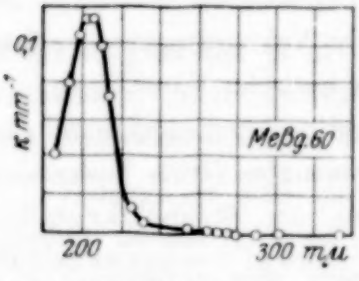


Fig. 4. KCl (de Haën) nachgereinigt.

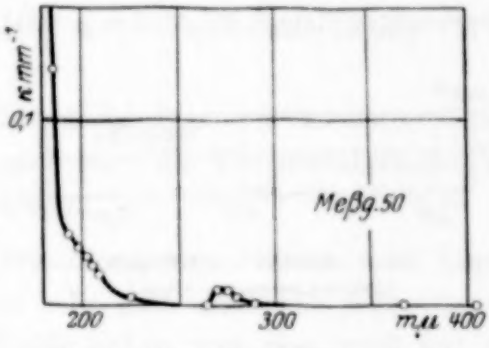


Fig. 5. KCl (Merck) nachgereinigt.

Das beste Ergebnis erhält man aber, wenn man das Mercksche Ausgangsmaterial der gleichen Reinigung unterwirft. So gelangt man zu Kristallen, für deren Absorption Messung 50 ein gutes Beispiel bildet.

Die Hauptabsorptionsbande bei etwa 193 mμ ist praktisch verschwunden. Die Reste der Bande bei 274 mμ sind ganz unerheblich. Bei 190 mμ beträgt der Absorptionskoeffizient erst $^1/_{25}$ mm^{-1}, und für 181 mμ

extrapoliert man roh einen Wert von etwa 0,3 mm^{-1}. D. h. 3 mm Schichtdicke würden noch $1/e$ oder 37% des Lichtes hindurchlassen. Dieser Befund deckt sich schon weitgehend mit der Angabe Handkes, daß im Vakuumspektrographen 182 mμ die Grenze der Durchlässigkeit des natürlichen Sylvins darstelle.

Wir kommen also zu folgendem Ergebnis. Künstliches Sylvin ist im Ultravioletten praktisch ebensogut durchlässig wie gutes natürliches Sylvin. Die Absorptionsbanden, die im natürlichen Sylvin fast stets bei 193 und 274 mμ störend vorhanden sind, lassen sich mit Ammoniumsulfid und Ultrafiltration weitgehend beseitigen.

Messungen im Ultrarot liegen außerhalb des gestellten Themas. H. Rubens[1] hat im natürlichen Sylvin im Ultraroten bei 3,2 und 7,2 μ Absorptionsbanden gefunden. Sie werden wohl sicher den in Fig. 1 und 2 auftretenden analog sein und den gleichen Verunreinigungen des natürlichen Sylvins angehören. [Inzwischen hat Herr Prof. Clemens Schaefer (Breslau) einen meiner reinen synthetischen Sylvinkristalle im Ultraroten durchgemessen und in der Tat, wie er Herrn Prof. Pohl brieflich mitgeteilt hat, die kurzwelligen ultraroten Absorptionsstreifen nicht mehr gefunden; Anm. b. d. Korrektur.] — Beiläufig sei noch bemerkt, daß wir nach anderen im Gang befindlichen Untersuchungen diese Banden wohl im wesentlichen einer Beimengung von Blei zuzuschreiben haben.

4. Absorption von künstlichem Steinsalz. Für klare Stücke natürlichen Steinsalzes beträgt nach Messungen von Pflüger[2] der Absorptionskoeffizient bei 250 mμ 0,01 mm^{-1} und bei 186 mμ 0,035 mm^{-1}. Nach der Dissertation Handkes ist Steinsalz im Vakuumspektrographen bis 172 mμ herunter durchlässig.

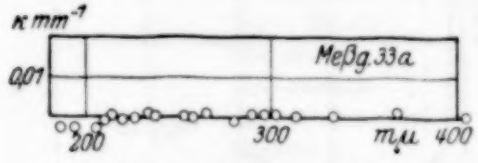


Fig. 6. Natürliches Steinsalz (besonders reines Stück).

Absorptionskoeffizienten der von Pflüger genannten Größe lassen sich nicht selten an Steinsalzkristallen beobachten, doch gibt es unzweifelhaft Stücke, die bis 186 mμ herab als vollständig durchsichtig gelten müssen ($\varkappa < 0{,}005\ mm^{-1}$). Die Meßreihe 33a gibt an Fig. 6 ein derartiges Beispiel.

Damit scheint die Frage des Ausgangsmaterials für künstliche Steinsalzkristalle sehr günstig zu liegen, es hat den Anschein, als ob man nur

[1] H. Rubens, Wied. Ann. **53**, 285, 1894.
[2] A. Pflüger, Phys. ZS. **5**, 215, 1904.

kleine, klare, natürliche Kristalle als Schmelzgut zu nehmen braucht, um zu optisch einwandfreien künstlichen Kristallen zu gelangen. Leider ist dem aber nicht so. Man findet hinterher den künstlichen Kristall unterhalb 200 mμ stark absorbierend, die Messung 67 gibt ein typisches Beispiel (Fig. 7). Dies Ergebnis findet sich mit solcher Regelmäßigkeit, daß es nur eine Erklärung gibt: Die natürlichen Kristalle des Ausgangsmaterials müssen Verunreinigungen enthalten, die nicht im Gitter, sondern in Hohlräumen des Gittergefüges eingebaut waren. Derartige Einschlüsse von

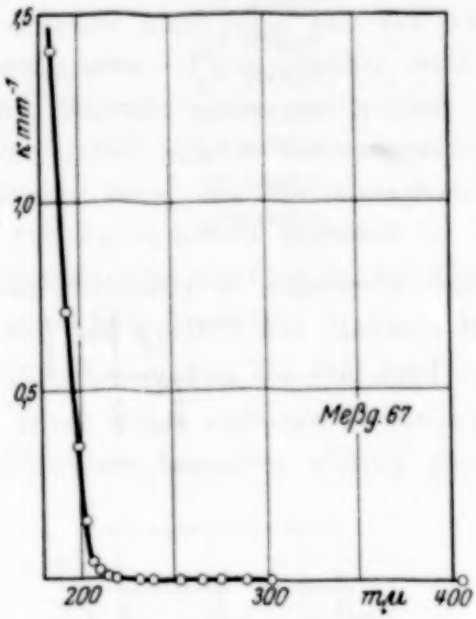


Fig. 7. Natürliches Steinsalz umgeschmolzen.

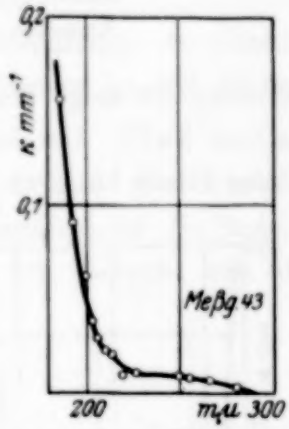


Fig. 8. NaCl (Merck).

Mutterlaugen sind ja oft in natürlichen Kristallen von sichtbarer Größe vorhanden. Beim Schmelzen gelangen dann die Verunreinigungen aus den Hohlräumen in das Schmelzgut hinein.

Solange es sich nur um die Gewinnung von Prismen und Linsen handelt, ist der Schaden ja nicht groß. Es gibt natürliche Kristalle, die von vornherein eine ausreichende Größe haben, und man muß nur auf die Möglichkeit einer Beseitigung der $MgCl_2$-Beimengungen und der lästigen Hygroskopie verzichten. Anders aber liegt der Fall, wenn man NaCl-Kristalle als Grundlage von Phosphoren braucht. Dann kommt man nicht um den Schmelzprozeß herum, ohne den sich nicht die erforderlichen Schwermetalle in das Gitter einbauen lassen. — Es galt daher nach NaCl-Präparaten zu suchen, die sich als optisch möglichst einwandfreies Schmelzgut bewähren.

Die Purissimum-Präparate der Firma Merck liefern schon recht brauchbare Schmelzen. Die Messung 43, Fig. 8, ist ein gutes Beispiel aus vielen gleichartigen Versuchen. Ein ähnliches Ergebnis brachten Kristalle aus „de Haënus garantiert reinem" NaCl mit Analysenschein. Der betreffende Schein enthielt bei meinen Versuchen folgende Angaben:

NaCl	
Unlösliches	0,0020 %
H_2S-Metalle	0,0001 %
Eisensalze	0,0001 %
Kaliumsalze	0,0100 %
Calciumsalze	0,0020 %
Ammoniumsalze	0,0005 %
Magnesiumsalze	0,0010 %
Sulfate	0,0010 %
Jodite	0,0080 %
Arsenate	0,00001%

Messung 63 zeigt den Gang der Absorption in Kristallen aus de Haënschem NaCl. Der Kristall ist oberhalb von 220 mμ klar bis auf eine kleine Bande bei etwa 275 mμ. Doch läßt sich auch diese beseitigen.

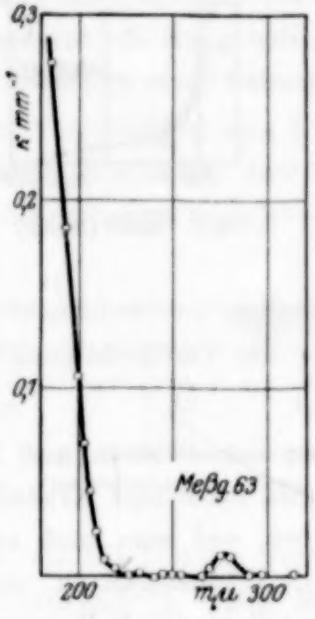


Fig. 9. NaCl (de Haën).

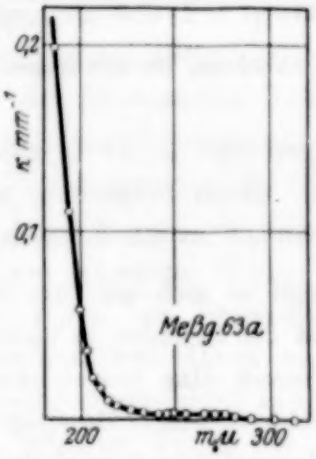


Fig. 10. NaCl (de Haën) nachgereinigt.

Man hat wieder mit Ammoniumsulfid zu fällen und den geringen Niederschlag mit Ultrafiltern zu entfernen. Messung 63a zeigt in Fig. 10 den Erfolg. Aber auch jetzt bleibt unterhalb von 200 mμ eine Absorption erhalten, die jene der natürlichen NaCl-Kristalle (Fig. 6) erheblich über-

trifft. Ich habe versucht, auch sie zu entfernen, und zwar durch Zusatz eines kolloidalen Silikates, in der Hoffnung, dadurch die noch vorhandenen Fremdbeimengungen an größere Moleküle zu absorbieren und so ihren Einbau in das Gitter zu verhindern. Zur Ausführung dieses Versuches habe ich absichtlich glasierte statt der sonst üblichen unglasierten Porzellantiegel genommen. Der Augenschein zeigt, daß die Glasur tatsächlich teilweise in Lösung geht. Der Erfolg ist deutlich erkennbar.

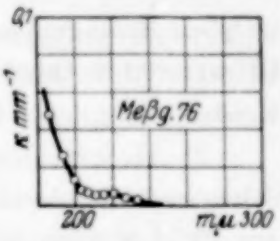


Fig. 11. Na Cl (de Haën) im glasierten Porzellantiegel geschmolzen.

Die Meßreihe 76 zeigt uns bei $\lambda = 186\,\mathrm{m}\mu$ die störende Absorption auf den vierten Teil heruntergesetzt. Diese offenbar recht aussichtsreichen Versuche sollen systematisch fortgeführt werden, sobald mir ein Vakuumspektrograph zur Verfügung steht, der die Absorption unterhalb von $186\,\mathrm{m}\mu$ zu messen gestattet. — Für die Benutzung der künstlichen Steinsalzkristalle als Grundmaterial von Phosphoren genügt einstweilen das schon jetzt Erreichte.

5. Absorption von Rubidiumchlorid und Kaliumbromid.

Diese beiden einfachen Kristalle sind neuerdings für die Herstellung der Phosphore besonders wichtig geworden. Ich übergehe hier die ein-

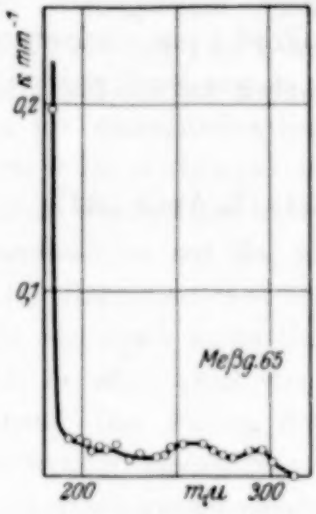


Fig. 12. Rb Cl.

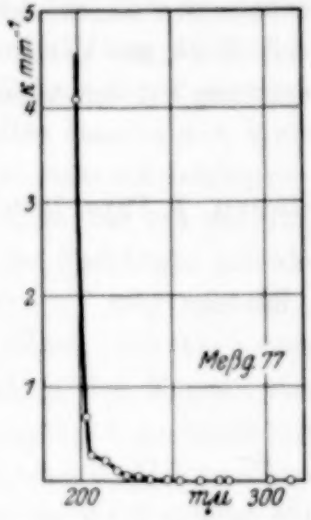


Fig. 13. K Br.

zelnen Etappen des Weges und zeige nur die Messungen an den reinsten Kristallen (65 und 77). Beim K Br gehört der steile Anstieg der Absorption bei den kürzesten Wellen sicher schon dem Kristallgitter selbst und nicht irgendwelchen Beimengungen an. Beim Rubidiumchlorid steht

die Entscheidung noch aus. Die schwachen Banden zwischen 200 und 300 mμ gehören noch spurenweisen Verunreinigungen an. Ausgeschlossen ist das auch nicht für den Anstieg unter 190 mμ, doch sprechen mancherlei Gründe dagegen.

Zusammenfassung: 1. Die Arbeit behandelt die Frage, unter welchen Bedingungen man Alkalihalogenidkristalle herstellen kann, deren Ultraviolettdurchlässigkeit bis zu 186 mμ derjenigen der besten natürlichen Kristalle möglichst nahe kommt.

2. Als wesentlich ergibt sich die Beseitigung der letzten Spuren von Schwermetallen durch Ultrafiltration ihrer Schwefelammoniumniederschläge.

3. Auf diese Weise wurde folgendes erreicht: a) Künstliche Sylvinkristalle lassen sich mit praktisch der gleichen Ultraviolettdurchlässigkeit wie die besten natürlichen Sylvinkristalle herstellen. b) Künstliche Steinsalzkristalle sind unterhalb 250 mμ den besten natürlichen noch etwas unterlegen. Es ist jedoch schon gelungen, den Absorptionskoeffizienten bei 186 mμ auf 0,05 mm^{-1} herabzudrücken, während z. B. Pflüger dort für natürliche Kristalle den Wert 0,35 mm^{-1} beobachtet hat. c) KBr läßt sich bis zum Einsatz seiner Eigenabsorption bei 210 mμ vollständig durchlässig herstellen. d) Rubidiumchlorid konnte so weit gereinigt werden, daß seine Kristalle oberhalb von 200 mμ nirgends einen Absorptionskoeffizienten zeigen, der über 0,02 mm^{-1} hinausgeht.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Prof. Pohl für die Förderung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit auf das herzlichste zu danken.

Göttingen, I. Phys. Inst. d. Universität, 12. April 1927.

Kernschwingungen im Bandenspektrum des Heliums.

Von **W. Welzel** und **Chr. Füchtbauer** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Beim He_2-Molekül waren bisher nur Banden ohne Kernschwingung des Anfangs- und Endzustandes bekannt. Im folgenden werden neue Banden mit den Oszillationsübergängen 0—1 und 1—1 gefunden.

Einleitung.

Das Bandenspektrum des Heliums wurde von Goldstein 1913 entdeckt und in Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 402, 1913 erstmalig beschrieben. Später hat Fowler und Nicholson[1] die Beobachtung gemacht, daß sich einige Bandenköpfe in der Art der Linienspektren, im Gegensatz zu anderen Bandenspektren durch eine Rydbergformel beschreiben lassen. Eine Einordnung in *P*-, *Q*- und *R*-Zweige für zehn Banden bringt Curtis[2] und zeigt, daß Unstimmigkeiten der Fowlerschen Zuordnung sich durch die inzwischen gefundene Quantendarstellung der Bandenspektren beseitigen. Kratzer findet schließlich[3] Kombinationsbeziehungen, die eine Termberechnung für einige Banden gestatten. 1925 veröffentlicht Curtis[4] eine weitere Reihe von Banden und gliedert dieselbe in zwei Rydbergformeln ein. Schließlich ordnet Mullikan die Elektronenterme und Rotationsterme neu an, so daß sämtliche bisher analysierten Banden sich in ein einheitliches Schema, das allen Banden die Kernschwingungen 0 im Anfangs- und Endterm zuordnet, einfügen. Erwähnt muß noch werden eine Arbeit von Leo[5], in der aus der Dopplerbreite der Bandenlinien auf He_2 als Erzeuger des Spektrums geschlossen wird.

Das Heliummolekül He_2 wurde stets als sehr unstabil angesehen, weil ja He sonst keine Verbindungen bildet. Curtis versucht daher aus der Zersetzlichkeit des He_2 das Fehlen der Kernschwingungen zu verstehen. Das Fehlen der Kernschwingungen nachzuprüfen, erschien uns notwendig, einesteils, weil durch die neue Mullikansche Anordnung die Kernschwingungsfrequenz auf den halben Wert gesetzt wird, Curtis also an falscher Stelle gesucht hat, zweitens, weil Curtis' Aufnahmen

[1] Proc. Roy. Soc. **91**, 208, 1915.
[2] Ebenda **101**, 388, 1923 und **103**, 315, 1923.
[3] ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.
[4] Proc. Roy. Soc. **108**, 513, 1925.
[5] Leo, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1926.

mit Gitter naturgemäß ziemlich lichtschwach sind und drittens, weil augenscheinlich die eingeordneten Banden bei weitem nicht das ganze Bandenspektrum des Heliums erschöpfen. Wir haben deshalb dieses Spektrum nochmals mit einem lichtstarken Prismenapparat aufgenommen und analysiert, wobei wir tatsächlich eine Anzahl Banden finden konnten, die durch Kernschwingungen zu erklären sind.

Versuchsanordnung.

Die Erzeugungsbedingungen des Heliumbandenspektrums sind hinreichend bekannt: mäßig kondensierte Entladung im nicht zu engen Geisslerrohr, bei Drucken von etwa 5 bis 30 mm He, geben eine gute Lichtquelle, wenn das Helium sehr rein ist. Immerhin sind bei Gitteraufnahmen Belichtungszeiten bis zu einigen Tagen nötig. Da wir auch schwache Teile des Spektrums suchen wollten, verzichteten wir auf das Gitter und große Dispersion, und arbeiteten mit einem großen Glasspektrographen mit 1500 mm Brennweite, weshalb wir uns mit geringerer Genauigkeit begnügen mußten. Die Dispersion des Apparats war: bei 360 mμ 5,32 Å/mm, bei 520 mμ 23,30 Å/mm. Da bei stärkerer Kondensation der Entladung die Lichtstärke zwar wächst, aber die Schärfe der Linien abnimmt, mußte ein Mittelweg eingehalten werden, d. h. es mußten Linienbreiten von zwei bis drei Hundertstel Millimeter auf der Platte zugelassen werden. Wir müssen also mit folgenden Fehlern rechnen und können die doppelten nicht ausschließen: Bei 360 mμ 0,3 cm^{-1}, bei 420 mμ 0,5 cm^{-1}, bei 520 mμ 0,7 cm^{-1}. Der ultraviolette Teil des Spektrums wurde mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Die Dispersion betrug: bei 290 mμ 8,90 Å/mm, bei 320 mμ 12,06 Å/mm und bei 350 mμ 15,60 Å/mm. Die Fehler sind etwa die folgenden: bei 290 mμ 1,0 cm^{-1}, bei 320 mμ 1,2 cm^{-1}, bei 350 mμ 1,4 cm^{-1}. Sie sind etwas größer als beim Glasapparat, da wegen der nichtachromatischen Linsen nicht alle Teile des Spektrums gleichmäßig gut eingestellt werden konnten.

Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum bis etwa 500 mμ, von da an nach Rot das Neonspektrum. Doch wurden die Vergleichsspektren nicht auf die Platten mitphotographiert, um nicht das linienreiche Spektrum des Heliums noch mehr zu verdichten, sondern es wurden die Apparate mit den Vergleichsspektren geeicht, und die Aufnahmen an die schon bekannten Bandenlinien des Heliums, die Curtis entnommen wurden, angeschlossen. Da Curtis' Messungen genauer sind als die unseren, vergrößern wir hierdurch unsere Fehler nicht.

Als besonders empfindliche Ultrarapidplatte benutzten wir vornehmlich Herzog Sonja E. W., weniger empfindlich war die Optaplatte von Lumière und Jougla, die aber dafür weniger zu Solarisation und Schleier neigt.

Da beim Suchen nach schwachen Objekten Fremdspektren geringer Verunreinigungen besonders störend sind, mußte besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Gases und die Entgasung der Elektroden verwendet werden. Auch haben wir das Elektrodenmaterial variiert, um eventuell aus Unterschieden der Spektren auf Verunreinigungen schließen zu können.

Als Lichtquellen verwendeten wir Geisslerrohre mit Längsdurchsicht und 10 bis 25 mm Weite mit Eisen (Tiefstanzblech) oder Elektrolytkupferelektroden von verschiedener Form; auch wurden Röhren mit Queckbilberelektroden, die in flüssiger Luft eingefroren waren, benutzt. Bei letzterer Anordnung wurden teils nur die Elektroden, teils auch die ganze Röhre gekühlt. Zur Anregung wurde Wechselstrom mit Transformator, einer 6000 cm Kapazität und Funkenstrecke oder Resonanzinduktor ohne Funkenstrecke oder auch Gleichstrom mit Induktorium mit Kapazität und Funkenstrecke verwendet.

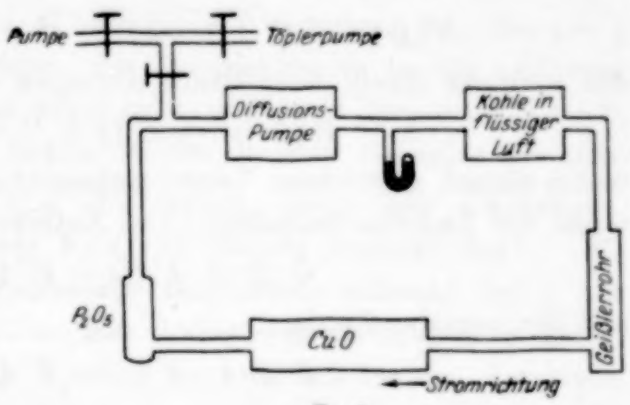


Fig. 1.

Zur Reinigung wurde das Helium in dauerndem Strom mit Hilfe einer Kondensationspumpe nach folgendem Schema durch den Apparat gepumpt:

Durch eine Töplerpumpe wurde das Helium wiedergewonnen. Das Geisslerrohr wurde nach leichtem Ausheizen im Vakuum stets bei niedrigem (unter 1 mm) Heliumdruck und dauerndem Zirkulieren 12 bis 24 Stunden der kondensierten Entladung ausgesetzt, wobei die fortschreitende Reinigung an Probeaufnahmen kontrolliert wurde. Danach wurde weiteres Helium nachgefüllt bis zu dem für die Versuche gewünschten Druck und nach abermaliger mehrstündiger Reinigung begannen die eigentlichen Belichtungen.

Die auf die verschiedenen Weisen erhaltenen Spektren sind im wesentlichen identisch und unterscheiden sich nur manchmal durch schwache Linien der Linienspektren des Elektrodenmaterials. Außer

den Serienlinien des Wasserstoffs, die schwach vertreten waren, konnten im Spektrum sonst keine Fremdlinien (N, CN, CO, C + H usw.) nachgewiesen werden. Doch ist der Nachweis so lange mangelhaft, als nicht alle vorhandenen Linien dem He_2-Spektrum eingeordnet werden können.

Systematische Bezeichnungen und Ordnungsmethoden.

In den Bezeichnungen lehnen wir uns an die Arbeiten von Mullikan[1] an, doch setzen wir statt j, $j + 0{,}5$, wie es der neuen Quantenmechanik entspricht. Wir schreiben also den allgemeinen Rotationsterm:

$$F(j) = B\left(\sqrt{(j + 0{,}5)^2 - \sigma^2} - \varrho\right)^2 + \beta(\ldots\ldots)^4,$$

den positiven Zweig einer Bande schreiben wir:

$$R(j) = + F'(j + 1) - F''(j),$$

wobei einfach gestrichene Terme Anfangsterme, doppelt gestrichene Endterme der Emission bedeuten. Der Nullzweig wird geschrieben:

$$Q(j) = F'(j) - F''(j)$$

und der negative Zweig:

$$P(j) = F'(j) - F''(j + 1).$$

Betrachtet man die Gesamtheit der bisher analysierten Heliumbanden, so lassen sie sich in zwei Gruppen teilen, nämlich in die vier Banden bei 513 mμ, 400 mμ, 363 mμ und 346 mμ und die sämtlichen übrigen. Erstere entspricht in gewisser Weise dem Parahelium, letztere dem Orthohelium. (Wir wenden hier die Bezeichnung Para- und Orthohelium der Kürze wegen an, und wollen damit sagen, daß die Terme des einen Systems mit den Termen des anderen Systems nicht kombinieren, wie es

Hauptserie		II. Nebenserie		I. Nebenserie	
		Orthohelium.			
465	$2s$—$3p$	640	$2p$—$3s$	573	$2p$—$3d$
368	$2s$—$4p$	454	$2p$—$4s$		
335	$2s$—$5p$				
320	$2s$—$6p$				
⋮	⋮				
301,2	$2s$—$10p$				
		Parahelium.			
513	$2s$—$3p$	Nicht aufgefunden		Nicht aufgefunden	
400	$2s$—$4p$				
363	$2s$—$5p$				
346	$2s$—$6p$				

[1] Phys. Rev. **28**, 481, 1202, 1925.

bei Ortho- und Parahelium der Fall ist.) Die Elektronenterme der Banden lassen sich dann in dasselbe Schema einordnen wie die Elektronenterme des Linienspektrums, wobei sämtlichen bisher bekannten Termen das Kernschwingungsquantum $n = 0$ zugeschrieben wird.

Man erhält dann vorstehende Tabelle für die gefundenen Banden.

Wir haben die Mullikanschen Bezeichnungen übernommen, nur die dort verwendeten großen Buchstaben S, P, D in s, p, d abgeändert, da P schon als Bezeichnung für den P-Zweig verwendet ist.

Es ist noch zu bemerken, daß für alle s-Terme $\sigma = 0$, für alle p-Terme $\sigma = 1$ und für den d-Term $\sigma = 2$ zu setzen ist. Da $j + \frac{1}{2}$ größer als σ sein muß, beginnen die Rotationsterme in den s-Niveaus mit $j = 0$, in den p-Niveaus mit $j = 1$ und im d-Niveau mit $j = 2$, wodurch sich die fehlenden Linien in den Banden zwanglos erklären.

Die s-Rotationsniveaus sind alle einfach, die p- und d-Rotationsniveaus hingegen doppelt, wie Kratzer bereits bemerkt hat[1]. Sie werden als $p_a(j)$- und $p_b(j)$-Niveaus bezeichnet, während bei s nur $s_b(j)$-Niveaus vorkommen. Auch hier haben wir die Indizes A und B in a und b abgeändert, da wir B schon im Ausdruck für den Rotationsterm verwendet haben.

Gleich Mullikan schreiben wir den Rotationsniveaus alternierend die Wahrscheinlichkeit Null zu, wie es für symmetrisch gebaute Moleküle erforderlich ist, und zwar fehlen: $s_b(2)$, $s_b(4)$ ..., d. h. die Geradzahligen, $p_b(1)$, $p_b(3)$ ..., d. h. die Ungeradzahligen, $p_a(2)$, $p_a(4)$ ..., d. h. die Geradzahligen, $d_b(2)$, $d_b(4)$ ..., d. h. die Geradzahligen und $d_a(1)$, $d_a(3)$ ..., d. h. die Ungeradzahligen. Ferner fehlt wegen $\sigma = 2$ noch $d_b(1)$.

Das Auftreten der Zweige wird durch folgende Auswahlregel bestimmt[2]:

Ordnet man den Niveaus a und b eine Quantenzahl i zu, so daß $i_a = i_b \pm 1$, dann gilt:

$$\Delta j + \Delta i = \pm 1,$$

d. h. bei R- und P-Zweigen gehen die a-Zustände in a, b-Zustände in b, beim Q-Zweig hingegen a in b und b in a-Zustände über. Wir stellen nun die neuen Bezeichnungen für Terme und Linien den bisher gebräuchlichen nach Curtis und Kratzer gegenüber.

---

[1] ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.

[2] Die arithmetische Form der Auswahlregel ist von uns eingeführt. Sie läßt sich auch auf andere Spektren anwenden. Es erscheint wesentlich, daß $\Delta j + \Delta i = 0$ ausgeschlossen ist.

Terme.

Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Kratzer	Neu	Kratzer
$s(1)$	$F_2(1)$	$p_b(2)$	$F_1(1)$	$p_a(1)$	$F(1)$	$d_a(2)$	$F_2(1)$	—	—
$s(3)$	$F_2(2)$	$p_b(4)$	$F_1(2)$	$p_a(3)$	$F(2)$	$d_a(4)$	$F_2(2)$	$d_b(3)$	$F_1(2)$
$s(5)$	$F_2(3)$	$p_b(6)$	$F_1(3)$	$p_a(5)$	$F(3)$	$d_a(6)$	$F_2(3)$	$d_b(5)$	$F_1(3)$
$s(7)$	$F_2(4)$	$p_b(8)$	$F_1(4)$	$p_a(7)$	$F(4)$	$d_a(8)$	$F_2(4)$	$d_b(7)$	$F_1(4)$

Linien.

Hauptserie						II. Nebenserie					
Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis
P_2	P_2	Q_1	Q_1	R_1	R'_1	P_1	P'_1	Q_1	Q_1	R_2	R_1
P_4	P_3	Q_3	Q_2	R_3	R'_2	P_3	P'_2	Q_3	Q_2	R_4	R_2
P_6	P_4	Q_5	Q_3	R_5	R'_3	P_5	P'_3	Q_5	Q_3	R_6	R_3
P_8	P_5	Q_7	Q_4	R_7	R'_4	P_7	P'_4	Q_7	Q_4	R_8	R_4

Für die Termdifferenzen erhält man folgendes Schema:

Hauptserie:

$$1.\quad R(j) - Q(j) = p_b(j+1) - p_a(j),$$
$$2.\quad R(j) - P(j-1) = p_b(j+1) - p_b(j-1),$$
$$3.\quad Q(j) - P(j-1) = p_a(j) - p_b(j-1),$$
$$4.\quad R(j-1) - P(j) = s(j+1) - s(j-1).$$

II. Nebenserie:

$$5.\quad R(j) - P(j-1) = s(j+1) - s(j-1),$$
$$6.\quad R(j-1) - Q(j) = p_a(j) - p_b(j-1),$$
$$7.\quad R(j-1) - P(j) = p_b(j+1) - p_b(j-1),$$
$$8.\quad Q(j) - P(j) = p_b(j+1) - p_a(j).$$

Zur Ordnung einer Liniengruppe als Bande tut ein Kriterium dafür, ob die Bande zur Haupt- oder II. Nebenserie gehört, gute Dienste.

Da die B-Werte in sämtlichen Termen nur wenig verschieden sind, können sie in erster Näherung gleich, und da ϱ klein ist, kann es gleich Null gesetzt werden. Dann wird für die Hauptserie der Rotationsanteil von:

$$R(j) = p_b(j+1) - s(j) = B\left((j+1{,}5)^2 - 1\right) - B(j+0{,}5)^2$$
$$= B(2j+2) - B.$$
$$Q(j) = p_a(j) - s(j) = B\left((j+0{,}5)^2 - 1\right) - B(0{,}5+j)^2 = -B.$$
$$P(j-1) = p_b(j-1) - s(j) = B\left((j-0{,}5)^2 - 1\right) - B(j+0{,}5)^2$$
$$= -2Bj - B.$$
$$R(j) - Q(j) = 2B(j+1), \quad Q(j) - P(j-1) = 2Bj.$$

Da j immer eine ungerade Zahl ist, sind die Differenzen $R - Q$ stets Multipla von $4B$, also der Linienabstände, dagegen die Differenzen $Q - P$ sind 1,5, 2,5, 3,5 usw. Vielfache der Linienabstände. Es erscheint also der P-Zweig gegen den Q-Zweig um einen halben Linienabstand verschoben.

Für die II. Nebenserie wird der Rotationsanteil von:

$$R(j-1) = s(j) - p_b(j-1) = B(j+0{,}5)^2 - B\left((j-0{,}5)^2 - 1\right) = 2Bj + B.$$

$$Q(j) = s(j) - p_a(j) = B(j-0{,}5)^2 - B\left((j+0{,}5)^2 - 1\right) = +B.$$

$$P(j) = s(j) - p_b(j+1) = B(j+0{,}5)^2 - B\left((j+1{,}5)^2 - 1\right) = -2B(j+1) + B.$$

$$R(j-1) - Q(j) = 2Bj, \quad Q(j) - P(j-1) = 2B(j+1).$$

Hier ist also der R-Zweig gegen den Q-Zweig verschoben.

Ergebnisse.

a) Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang 0—1.

Von sämtlichen ausgemessenen neuen Liniengruppen empfahl sich zur Ordnung eine Gruppe bei 392 mμ, wegen der guten Dispersion in diesem Gebiet, ihrer relativ großen Intensität und der geringen Zahl von störenden Linien anderer Banden.

I bedeutet im folgenden die geschätzte Intensität, λ internationale Wellenlängen in Luft und ν Wellenzahl in Vakuum.

Bande nahe 392. $2s(n=1) - 4p(n=0)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	8	3926,58	25 460,2	3	3922,58	25 488,1
2	2	3933,64	25 414,5	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	8	3926,92	25 458,0	4	3918,91	25 511,8
4	6	3939,01	25 379,9	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	6	3927,48	25 454,4	4	3915,52	25 532,2
6	6	3944,87	25 342,2	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	6	3928,34	25 448,8	3	3912,57	25 551,4
8	4	3950,77	25 304,4	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	3	3929,79	25 439,4	3	3910,33	25 566,1
10	3	3957,31	25 262,1	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	4	3930,75	25 433 3	2	3908,61	25 577,2
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	4	3932,35	25 422,9	1	3907,13	25 586,3
15	—	—	—	—	—	—	1	3906,34	25 592,2
17	—	—	—	—	—	—	0	3905 94	25 594,7

Wegen der Verschiebung des P-Zweiges wird man versuchen, die Bande der Hauptserie zuzuzählen; wir haben dann ein einfaches Endniveau (s) und bilden die Differenzen $R(j)-Q(j)$ und $R(j)-P(j-1)$ und stellen ihnen die entsprechenden Differenzen für die Bande $2s-4p$ bei 368 mμ gegenüber.

j	1	3	5	7	9	11	13
			Bande bei 392 mμ.				
$R(j)-Q(j)$	27,9	54,0	77,8	102,6	126,7	143,9	163,4
$R(j)-P(j-1)$ . .	—	97,1	152,3	209,2	261,7	315,1	—
			Bande bei 368 mμ.				
$R(j)-Q(j)$	27,6	53,8	77,6	102,4	126,0	144,1	163,2
$R(j)-P(j-1)$ . .	—	97,3	151,9	208,8	261,6	315,0	—

Aus der Gegenüberstellung ergibt sich die vollkommene Übereinstimmung. Damit ist der Ansatz des Endterms als einfachen Terms gerechtfertigt und gleichzeitig das Anfangsniveau der Bande als $4p$ festgelegt.

Unsere Festsetzung von $4p$ als Anfangsterm stützt sich aber außer auf die gute Übereinstimmung der Termdifferenzen noch auf das Auftreten der gleichen Störung von $Q(9)$ wie in der Bande bei 368 mμ. Die Linie $Q(9)$ ist dort doppelt mit den Komponenten $\nu = 27\,150{,}2$ und $\nu = 27\,156{,}7$. Auch in unserer Bande finden wir den schwächeren Begleiter bei $\lambda = 3928{,}70$ Å oder $\nu = 25\,346{,}5$.

Wir wenden uns nun zur Berechnung der Endterme. Aus $R(j-1) - P(j)$ finden wir die angegebenen Werte, die wir den gemeinsamen Endtermdifferenzen der Hauptserie $2s-mp$ gegenüberstellen. Durchweg sind die Differenzen der neuen Bande kleiner, was kleineren B-Werten, also größeren Trägheitsmomenten, entspricht.

$R(j-1)-P(j)$ . . .	73,7	131,9	190,0	247,0	304,0 für 392
$R(j-1)-P(j)$ . . .	75,8	136,2	196,1	255,3	313,6 für Hauptserie

Um für die Termwerte selbst wenigstens eine Näherung zu erhalten, setzen wir $\varrho = 0$, da es überhaupt klein ist bei Helium und $\sigma = 0$, da es sich um einen s-Term handelt und erhalten die Formel:

$$F''(j) = s(j) = B(j+0{,}5)^2 - \beta(j+0{,}5)^4. \qquad (1)$$

Man erhält daraus:

$$\frac{R(j-1)-P(j)}{4j+2} = B - \beta\left((j+1{,}5)^2 + (j-0{,}5)^2\right). \qquad (2)$$

Zur Berechnung eines Wertes von β genügt die Genauigkeit unserer Messungen nicht. Wohl können wir aber den angenäherten Wert von B aus der zweiten Gleichung bestimmen, wenn wir $\beta = 0$ setzen und erhalten 7,36. Der Wert ist beträchtlich kleiner als der Wert 7,59, den Mullikan aus Curtis' Zahlen für das $2s$-Niveau berechnet hat. Wir berechnen nun aus der Gleichung (1) den Wert $s(1)$ und die übrigen Werte von $s(j)$ aus den bekannten Differenzen und erhalten:

j	1	3	5	7	9	11	13
$s(j)$	16,6	90,2	222,1	412,1	659,1	963,1	1321,4

Der Wert s (13) wird unten anderweitig berechnet, und ist hier nur einstweilen eingetragen, da er wie die andern zu späteren Berechnungen benötigt wird.

Aus den Endtermwerten berechnen wir mit Hilfe der von Curtis angegebenen Anfangsterme die Nullinie: $\nu = 25\,461{,}0$. Nun erhalten wir auch den Wert von s (13) aus:

$$R(13) - R(11) = p(14) - p(12) - s(13) + s(11).$$

Der Elektronen- + Schwingungsterm berechnet sich aus der Nullinie:

$$\nu_0 = 2s_0 - 4p_0 \quad \text{oder} \quad 2s_0 = \nu_0 + 4p_0, \qquad 2s_0 = 32\,570.$$

Wollte man hieraus eine effektive Quantenzahl berechnen, so fände man etwa 1,87. Da sie für den $2s$-Zustand der Hauptserie 1,78, für $3s$-Zustand 2,81 ist, kann der neue Term nicht (auch nicht mit gebrochenen Zahlen) zwischen die beiden Terme eingefügt werden.

Wir betrachten deshalb das neue Niveau als ein $2s$-Niveau in einem Kernschwingungszustand[1] von der Quantenzahl 1. Hiermit stimmt der größere Wert für das Trägheitsmoment, der sich in dem oben gefundenen Werte B gleich 7,36 gegenüber dem für die Curtissche Hauptserie geltenden Wert 7,59 zeigt, überein.

Bisher waren Kernschwingungsbanden des Heliummoleküls nicht bekannt, obwohl schon Curtis nach ihnen gesucht hatte.

Bildet man die Elektronentermdiffererenz $2s(n = 0) - 2s(n = 1)$, so erhält man $\nu_{\text{osz.}} = 1732$. Mullikan hat mit Hilfe der von Kratzer aufgestellten Formel $\nu_{\text{osz.}} = 2\sqrt{\frac{B^3}{\beta}}$ aus den Zahlenwerten von Curtis $\nu_{\text{osz.}} = 1780$ für $2s$ berechnet. Zieht man in Betracht, daß dieser be-

[1] Die Halbzahligkeit des Oszillationstermes ist nicht berücksichtigt.

rechnete Wert nicht sehr genau sein kann, da er aus dem Korrektionsglied β berechnet wurde, so kann man die Übereinstimmung als eine gute betrachten.

Ebenso wie mit dem Anfangsterm $4\,p$ muß der Term $2\,s\,(n=1)$ natürlich auch mit den Termen $3\,p$ und $5\,p$ kombinieren. Die Linien dieser Banden lassen sich aus den Linien der Banden bei 465, 368 und 392 mμ bzw. 335, 368 und 392 mμ berechnen. Wir führen die Rechnung aus und erhalten folgende Werte für die Linien:

Bande $2\,s\,(n=1)-3\,p\,(n=0)$.

$P_2 = 19\,729{,}4$	$Q_1 = 19\,774{,}5$	$R_1 = 19\,803{,}0$
$P_4 = 19\,696{,}6$	$Q_3 = 19\,772{,}8$	$R_3 = 19\,828{,}6$
$P_6 = 19\,662{,}5$	$Q_5 = 19\,769{,}8$	$R_5 = 19\,853{,}6$
$P_8 = 19\,626{,}3$	$Q_7 = 19\,765{,}4$	$R_7 = 19\,874{,}3$
$P_{10} = 19\,589{,}6$	$Q_9 = 19\,759{,}6$	$R_9 = 19\,891{,}7$
	$Q_{11} = 19\,752{,}7$	
	$Q_{13} = 19\,744{,}5$	

Bande $2\,s\,(n=1)-6\,p\,(n=0)$

$P_2 = 28\,006{,}1$	$Q_1 = 28\,052{,}7$	$R_1 = 28\,079{,}9$
$P_4 = 27\,971{,}0$	$Q_3 = 28\,050{,}1$	$R_3 = 28\,103{,}0$
$P_6 = 27\,931{,}7$	$Q_5 = \begin{cases} 28\,047{,}4 \\ 28\,043{,}9 \end{cases}$	$R_5 = 28\,121{,}7$
$P_8 = 27\,990{,}1$	$Q_7 = 28\,040{,}2$	$R_7 = 28\,137{,}2$
	$Q_9 = 28\,032{,}6$	$R_9 = 28\,149{,}0$
	$Q_{11} = 28\,023{,}4$	
	$Q_{13} = 28\,012{,}1$	

Gefunden haben wir an den betreffenden Stellen folgende beiden Banden:

Bande nahe 505 mμ. $2\,s\,(n=1)-3\,p\,(n=0)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	nicht aufgelöst			verdeckt durch He 504		
2	1	5067,02	19 730,0	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	3	5055,98	19 773,2	2	5041,95	19 828,2
4	3	5075,48	19 697,2	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	3	5056,91	19 769,5	2	5036,07	19 851,4
6	3	5084,46	19 662,3	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	3	5058,19	19 764,5	2	5030,47	19 873,5
8	3	5093,86	19 626,0	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	3	5059,65	19 758,7	2	5025,60	19 892,7
10	2	5103,34	19 789,3	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	3	5061,40	19 751,9	—	—	—
13	—	—	—	2	5063,38	19 744,1	—	—	—
15	—	—	—	1	5065,58	19 735,7	—	—	—

Man erkennt die Identität dieser Bande mit der berechneten Bande $2\,s\,(n=1)-3\,p\,(n=0)$. Die kleinen Differenzen liegen vollkommen

Bande bei 356 mμ. $2s\,(n=1)-5p\,(n=0)$

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	nicht aufgelöst			4	3560,23	28 080,1
2	4	3569,63	28 006,1	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	2	3563,99	28 050,5	4	3557,53	28 101,4
4	4	3574,04	27 971,6	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	2	3564,59	28 045,7	verdeckt		
6	4	3579,19	27 931,3	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	2	3565,35	28 039,8	2	3553,23	28 135,4
8	3 *u d*	3584,91	27 886,8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	4 *u*	3566,34[1]	28 032,1	3	3551,62	28 148,2
11	—	—	—	3	3567,68	28 021,4	nicht mehr aufgelöst		
13	—	—	—	2	3568,84	28 012,3	„	„	„
15	—	—	—	2	3570,42	28 099,9	„	„	„

innerhalb der Fehlergrenzen, da bei 505 mμ die Dispersion unseres Apparates schon recht gering ist.

Auch bei dieser Bande ersieht man aus der Gegenüberstellung ihre Identität mit $2s\,(n=1)-5p\,(n=0)$. Auch hier liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Hiermit ist die Existenz des Kernschwingungsquantenzustandes $n=1$ für das Niveau $2s$ vollkommen erwiesen und wir gliedern der Hauptserie des Orthoheliums die Banden $2s-3p$, n: $0-1$; $2s-4p$, n: $0-1$; $2s-5p$, n: $0-1$ an.

Bande nahe 432 mμ. $2s\,(n=1)-4p\,(n=0)$.

j	P-Zweig			Parahelium					
				Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	2	4311,37	23 188,0	?	4305,90[2]	23 217,4
2	1	4320,07	23 141,3	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	5	4311,99	23 184,6	3	4301,73	23 239,5
4	3	4326,68	23 105,9	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	5	4312,96	23 179,4	3	4298,04	23 259,9
6	4	4333,75	23 068,2[3]	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	5	4314,56	23 170,8	2	4294,98	23 277,0
8	1	4341,54	23 026,9	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	4	4316,52	23 160,3	2	4292,47	23 290,1
11	—	—	—	—	—	—	1	4290,76	23 299,4
13	—	—	—	—	—	—	—	4289,59	23 305,7
15	—	—	—	—	—	—	—	4289,09	23 308,3

[1] Fällt dicht neben eine Fremdlinie.

[2] Diese Linie ist doppelt und sehr unscharf.

[3] Diese Linie ist nach Rot unscharf. Wahrscheinlich ist sie eine nicht zur Bande gehörige Linie, sondern die Linie P_6 liegt etwas mehr nach Rot. Ihre Intensität ist auch zu groß.

Eine Liniengruppe, deren Bandenstruktur man ebenfalls leicht erkennt, liegt bei 432 mμ.

Da der P-Zweig verschoben ist, dürfte es sich wieder um eine Bande einer Hauptserie handeln. Wir bilden wieder die Differenzen $R(j) - Q(j)$ und $R(j) - P(j-1)$, um das Anfangsniveau zu erkennen und vergleichen diese mit den entsprechenden Differenzen der Banden bei 465 und 368 mμ ($3\,p$ und $4\,p$).

j	1	3	5	7	9
		Bande bei 432 mμ.			
$R(j) - Q(j)$	29,4	55,9	80,5	106,2	129,8
$R(j) - P(j-1)$ . .	—	98,2	154,0	208,8	263,2
		Bande bei 368 mμ ($4\,p$)			
$R(j) - Q(j)$	27,6	53,8	77,6	102,4	126,0
$R(j) - P(j-1)$ . .	—	97,4	151,9	208,8 [1]	261,7
		Bande bei 465 mμ ($3\,p$)			
$R(j) - Q(j)$	28,3	55,8	82,6	108,6	133,9
$R(j) - P(j-1)$ . .	—	99,3	155,6	211,4	266,4

Hieraus geht hervor, daß das Anfangsniveau der Bande bei 432 mμ weder mit $3\,p$ noch mit $4\,p$ identisch ist, denn besonders die höheren Termdifferenzen, die relativ genauer bestimmbar sind und in denen verschiedene B-Werte deutlich zum Ausdruck kommen müssen, entfernen sich entscheidend voneinander.

Zur Ermittelung des Endterms stehen uns nur viel weniger Differenzen zur Verfügung. Wir bilden $R(j-1) - P(j)$.

j	2	4	6	8
$R(j-1) - P(j)$ . . .	76,1	133,6	191,7	250,1 für 432
$R(j-1) - P(j)$ . . .	75,8	136,2	196,1	255,3 für Hauptserie

Also auch der Endterm stimmt nicht mit dem Endterm der Hauptserie überein. Allenfalls könnte das Endniveau gleich $2\,s$ ($n = 1$) sein, aber auch hier ließe die Übereinstimmung zu wünschen übrig. Wir werden deshalb das Anfangsniveau noch mit dem Anfangsniveau der Paraheliumbande bei 400 mμ ($4\,p$ der Paraheliumserie) vergleichen.

Bande bei 400 mμ. ($4\,p$-Parahelium.)

j	1	3	5	7	9
$R(j) - Q(j)$	27,8	54,9	80,0	106,1	129,9
$R(j) - P(j-1)$ . .	—	98,2	154,0	209,0	263,7

[1] Gestört.

Abgesehen von den Werten 29,4 bzw. 27,8 ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Der genannte Wert 29,4 wird aus Q_1 und R_1 berechnet. Letztere Linie ist mangelhaft, Q_1 und Q_3 aber sind kaum getrennt und daher nicht genau meßbar. Deshalb ist diese Unstimmigkeit nicht beunruhigend. Besonders die Übereinstimmung der höheren Werte ist beweisend für das Paraheliumniveau $4\,p$ als Anfangsniveau.

Wiederum liefert uns $\frac{R\,(j-1)-P\,(j)}{4\,j+2}$ einen Näherungswert für B des Endniveaus, jedoch kann nicht $j = 1$ gesetzt werden, da R_1 nicht genau ist, sondern wir benutzen die Werte für $j = 2$, 3 und 4 und extrapolieren den Wert $j = 1$. Wir finden $B = 7{,}45$. Wir berechnen wieder die Rotationsterme auf die gleiche Weise wie bei der Bande bei 392 mμ, doch sind wir genötigt, auch $s\,(3)$ aus der Formel zu berechnen.

j	1	3	5	7	9
$s\,(j)$	16,8	91,2	224,8	416,5	666,6

Mit Hilfe der Terme berechnen wir die Nullinie:

$$\nu_0 = 23\,188{,}5.$$

Den Elektronen- + Schwingungsterm für das Endniveau berechnen wir hieraus und bezeichnen ihn mit $2\,s\,(n = 1)$ des Paraheliums:

$$2\,s\,(n = 1) = 30\,168{,}3.$$

Da $2\,s\,(n = 0)$ gleich 31 958,4 ist, berechnet sich $\nu_{osz.} = 1790{,}1$. Dieser Wert paßt gut zu dem Werte 1732 für $\nu_{osz.}$ des Niveaus $2\,s$ für das Orthohelium, da ja auch die B bei Parahelium etwas größer sind und deshalb bei gleichem β der Wert für ν etwas größer ausfallen müßte.

Ebenso wie wir die Banden bei 505 und 366 mμ berechnen und auffinden konnten, sollte man auch bei Parahelium die Banden $2\,s\,(n = 1) - 3\,p\,(n = 0)$ und $2\,s\,(n = 1) - 5\,p\,(n = 0)$ finden. Doch ist diesmal die spektrale Lage der ersteren recht ungünstig, da ihre Nullinie bei etwa 565 mμ liegt. Die Empfindlichkeit der photographischen Platten ist dort viel geringer und außerdem stören bereits die Linien der Bande bei 573 mμ $(2\,p - 3\,d)$. Da auch die Dispersion unseres Spektrographen in diesem Gebiet gering ist, können wir auf keine eindeutige Identifizierung hoffen. Immerhin zeigen die stärksten Platten an dieser Stelle einige Linien und unaufgelöste Schwärzung gerade an der Stelle des berechneten Nullzweiges. Wir geben die berechneten Linien der Bande an und stellen ihnen die beobachteten gegenüber. In diesem Gebiet

können wir scharfe Linien nicht genauer als 1 ν-Einheit messen und Linien von 3 bis 4 ν-Einheiten Abstand gerade noch trennen. Sind die Linien sehr schwach oder unscharf, so erhöhen sich die Zahlen auf etwa das Doppelte.

	Ber. ν	Beob. ν	Beob. λ		Ber. ν	Beob. ν	Beob. λ
P_2	17 638,8	17 640,0	5667,4	Q_1	17 685,0	17 684,0	5653,3 [2]
P_4	17 604,2	verdeckt	—	Q_3	17 681,2		
P_6	17 668,4	17 668,3	5659,9	Q_5	17 677,2	17 673,2	5656,7 [2]
P_8	17 619,8	verdeckt	—	Q_7	17 669,6		
R_1	17 714,7	—	—	Q_9	17 660,2	verdeckt	—
R_3	17 737,9	?	?	Q_{11}	—	17 648,7	5664,6
R_5	17 760,9	17 761,7	5628,5				
R_7	17 779,9	17 782,4	5622,0 [1]				
R_9	17 786,1						

Die gemessenen Linien sind alle außerordentlich schwach. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die berechneten und beobachteten Werte überein. Wenn auch in diesem Falle die Prüfung wegen der ungünstigen Bedingungen keine sehr scharfe ist, scheint die berechnete Bande doch gefunden zu sein. Ein sicheres Resultat könnte nur mit etwa der doppelten bis dreifachen Dispersion und etwa zehnfacher Belichtungszeit erhalten werden.

Während die Bande $2s\,(n = 1) - 3p\,(n = 0)$ an und für sich ziemlich stark sein sollte und nur wegen der geringen Plattenempfindlichkeit schwer zu photographieren ist, dürfte die Bande $2s\,(n = 1) - 5p\,(n = 0)$ an und für sich schon sehr schwach sein, da sogar die Bande $2s\,(n = 0) - 5p\,(n = 0)$ schwach ist. Hier ist es uns nicht gelungen, die Bande zu photographieren.

Die Intensität der 0 — 1-Banden ist schätzungsweise 10- bis 20mal kleiner als die der entsprechenden 0 — 0-Banden. Die Intensität der zum Parahelium gehörigen Bande bei 432 mμ ist kleiner als die der zum Orthohelium gehörigen Banden bei 505, 392 und 356 mμ. Die photographische Empfindlichkeit kann den Unterschied keinesfalls erklären, was besonders deutlich aus dem Vergleich der Banden bei 432 und 392 mμ hervorgeht. Die 0 — 0-Banden des Paraheliums sind ja auch schwächer als die 0 — 0-Banden des Orthoheliums.

[1] Sehr unscharf und doppelt.

[2] An der Stelle von Q_1 bis Q_7 findet sich auf der Platte nicht aufgelöste Schwärzung, aus der uns die oben angegebenen Linien hervorzutreten schienen.

b) Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang 1 — 1.

Nachdem eine Anzahl Banden mit dem Kernschwingungsübergang 0 — 1 aufgefunden sind, erhebt sich die Frage, ob nicht auch Übergänge 1 — 0 und 1 — 1 zu finden sind. Mit anderen Worten, ob nur die beiden 2 *s*-Niveaus oder auch andere Niveaus Oszillationszustände n größer als 0 besitzen.

Bekanntlich hat schon Curtis bei den Banden nahe 640 und 454 mμ außer *R*-, *Q*- und *P'*-Zweigen einen *P*-Zweig angegeben, der aber keine Kombinationsbeziehungen zu den anderen Zweigen aufweist. Auch finden sich zwischen den *P*-Zweigen der Hauptserienbanden schwächere Linien in regelmäßigen Abständen. Bisher sind allerdings diese Linien allein bei der Bande bei 465 mμ bemerkt worden. Leo hat ihre Wellenlängen angegeben, sie aber dem Curtisschen *P'*-Zweig mit halben Rotationsquantenzahlen zuordnen wollen.

Bei genauer Betrachtung der Hauptserie zeigt sich dieser neue *P*-Zweig bei sämtlichen Banden der Hauptserie von 3 *p* bis 7 *p*, außerdem findet man immer zwischen P_4 und P_6 eine nullzweigartige Linienfolge eingeschaltet. Die genannten Zweige fassen wir im folgenden zu einer Serie von Banden zusammen, als deren gemeinsames Endniveau wir $2s\,(n = 1)$ ansehen, und deren Anfangsniveau wir $3p\,(n = 1)$, $4p\,(n = 1)$ usw. nennen.

Die Richtigkeit dieser Zuordnung können wir nicht durch Kombinationsbeziehungen erweisen, da ein *R*-Zweig nur bei der Bande $2s\,(n = 1) - 4p\,(n = 1)$ zu erkennen ist, wo unser Spektrograph gute Dispersion hat. In allen anderen Fällen wird der *R*-Zweig durch den *Q*-Zweig der Banden $2s\,(n = 0) - mp\,(n = 0)$ verdeckt. Immerhin lassen sich folgende Gründe für unsere Zuordnung anführen:

1. Ausnahmslos findet man in der Nähe jeder der Hauptserienbanden $2s - 3p$ bis $2s - 7p$ mit dem Oszillationsübergang 0 — 0 eine neue Bande, die man als zugehörige Bande mit dem Oszillationsübergang 1 — 1 der 0 — 0-Bande zuordnen kann. Diese Regelmäßigkeit kann kein Zufall sein.

2. Bei einer Bande, deren Bande $2s\,(n = 1) - 4p\,(n = 1)$, läßt sich gerade das vermutete Niveau $2s\,(n = 1)$ durch Kombinationsbeziehungen als Endniveau erweisen.

3. Die für die *p*-Zustände gemessenen Kernschwingungsfrequenzen ν_{osz} sind von ungefähr der Größe, wie die von Mullikan theoretisch

Bande bei 468 mμ. $2s(n=1)-3p(n=1)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig
	I	λ	ν	I	λ	ν	
1	—	—	—				verdeckt
2	—	—	—	4 *u d*	4668,17 [1]	21 415,9	
3	—	—	—				„
4	3	4683,86	21 344,0	—	—	—	
5	—	—	—	—	—	[21 409,5] [2]	„
6	3	4692,47	21 304,8	—	—	—	
7	—	—	—	4	4670,76	21 404,3	„
8	4	4601,93	21 261,9	—	—	—	
9	—	—	—	8 [3]	4673,62	21 490,7	„
10	verdeckt		21 216,3 [4]	—	—	—	
11	—	—	—	—	4677,23	21 474,2	„
12	2	4622,82	21 167,9	—	—	—	
14	2	4634,19	21 117,0	—	—	—	
16	2	4646,20	21 063,6	—	—	—	

Bande bei 369 mμ. $2s(n=1)-4p(n=1)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	1	3689,28	27 097,9	1	3685,64	27 124,6
2				—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	3	3689,87	27 093,6	1	3682,85	27 145,2
4	—	verdeckt		—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	verdeckt		[27 085,5] [5]	2	3680,86	27 159,9
6	2	3706,72	26 970,4	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	3	3692,51	27 074,2	1	3679,04	27 173,5
8	3	3712,79	26 926,1	—	—	—	—	—	
9	—	—	—	3	3694,13	27 062,3	verdeckt		
10	2 *u*	3719,70	26 876,3						
12	1	3727,10	26 822,9						
14	1	3735,08	26 766,0						
16	0	3743,52	26 705,0						

[1] Die Doppellinie stellt zugleich Q_1 und Q_3 dar.

[2] Q_5 ist durch eine Linie der 0 — 0-Bande bei 465 mμ verdeckt, wir geben statt ihrer die verdeckende Linie an.

[3] Liegt dicht neben einer Fremdlinie, weshalb die Intensität nicht zu schätzen ist.

[4] Die Linie ist auf unseren Platten verdeckt durch eine Linie der 0 — 0-Bande, wir entnehmen sie den Messungen von Leo.

[5] Die Linie Q_5 ist verdeckt und wir geben die verdeckende Linie an. Bei dieser Bande können wir zwei Werte von $R(j-1)-P(j)$, d. h. zwei Endtermdifferenzen bilden. Für $j=6$ erhalten wir 189,5, für $j=8$ 247,4. Die entsprechenden Differenzen für das $2s(n-1)$-Niveau hatten wir oben aus der neuen Bande bei 392 mμ zu 190,0 bzw. 247,0 berechnet. Die Übereinstimmung ist eine vollkommene, allerdings nur bei zwei Werten. Für die Bande bei 369 mμ ist also $2s(n=1)$ als Endniveau bewiesen. Die folgende Bande ist auf unseren Platten

Bande bei 337 mμ. $2s(n=1)-5p(n=1)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig
	I	λ	ν	I	λ	ν	
1	—	—	—	nicht aufgelöst			verdeckt
2				—	—	—	
3	—	—	—	Linien			
4	2	3376,73	29 606,5	—	—	—	
5	—	—	—	verdeckt		[29 681,7] [1]	
6	4	3382,38	29 556,2	—	—	—	
7	—	—	—	4	3370,33	29 662,2	
8	4	3388,15	29 506,1	—	—	—	
9	—	—	—	3	3372,78	29 640,3	
10	3	3394,26	29 453,1	—	—	—	

Bande bei 322 mμ. $2s(n=1)-6p(n=1)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	nicht aufgelöst			1	3214,17	31 103,3
2				—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	2	3217,25	31 073,5	verdeckt durch den Q-Zweig der 0 – 0-Bande		
4	2	3226,18	30 987,5	—	—	—			
5	—	—	—		3218,07 [2]	31 065,6			
6	6 u	3231,17	30 939,6	—	—	—			
7	—	—	—	4	3219,32	31 053,5			
8	5	3236,88	30 885,2	—	—	—			
9	—	—	—	verdeckt					
10	4	3243,38	30 823,2	—	—	—			
11	—	—	—	1 u	3221,83	31 029,3			
12	1	3249,98	30 760,6	—	—	—			

Bande bei 313 mμ. $2s(n=1)-7p(n=1)$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	nicht			2	3130,20	31 937,6
2				—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	aufgelöst				3128,73	31 952,6
4	4 u	3141,83	31 819,4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	5	3133,83	31 900,6	verdeckt		
6	4 u	3146,95	31 768,5	—	—	—			
7	—	—	—	5	3134,98	31 988,9			
8	1 u	3152,58	31 710,9	—	—	—			
9	—	—	—	2	3138,42	31 954,9			

besonders schlecht erkennbar, da die 0 — 0-Bande bei 435 mμ auf allen Aufnahmen sehr stark überbelichtet ist. Weiter im Violett nimmt die Intensität der 0 — 0-Banden rasch ab, so daß dort die 1 — 1-Banden besser hervortreten.

[1] Die Linie Q_5 ist verdeckt.

[2] Q_5 liegt so nahe an einer anderen Linie, daß ihre Intensität nicht geschätzt werden kann.

aus Kratzers Formel berechneten, sie sind kleiner als die Frequenzen für $2s$, ebenfalls in Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

4. Die Trägheitsmomente für die Zustände $mp\,(n = 1)$ sind etwas größer als für die Zustände $mp\,(n = 0)$.

5. Die Terme $mp\,(n = 1)$ zeigen Ähnlichkeit in einigen Besonderheiten (Störungen, Einfluß des vernachlässigten ϱ, Gleichheit der p_a für wachsende m) mit den Termen mp $(n = 0)$, wenn auch in etwas veränderter Form.

Wir teilen in den vorstehenden Tabellen die einzelnen Banden mit.

Die Linie R_3 liegt neben einer Linie der 0 — 0-Bande bei 312 und macht diese Linie unscharf. Deshalb ist auch ihr Wellenzahlwert nicht ganz genau. $R_3 - P_4$ ergibt 133,2 anstatt 131,9, was bei der Unschärfe von R_3 und P_4 nicht als Abweichung angesehen werden kann.

Wir werden nun als Endterm den von uns berechneten $2s\,(n = 1)$-Term einsetzen und mit Hilfe der Linien die Anfangsterme berechnen:

$$P(j) = \nu_0 + p_b(j) - s(j + 1).$$

Hieraus erhalten wir Werte $\nu_0 + p(j)$, die sich tatsächlich durch den Ausdruck $\nu_0 + B[(j + 0{,}5)^2 - 1]$ darstellen lassen, und extrapolieren daraus ν_0[1]. Schließlich bestimmen wir daraus rückwärts die $p(j)$. Das Verfahren ist etwas indirekt und wir müssen deshalb mit einer größeren Fehleranhäufung rechnen. Wir erhalten folgende Tabelle der Rotationsterme $p_b(j)$:

	j	2	4	6	8	10	12
468	$3p\,(n = 1)$.	43,6	141,2	291,8	495,8	753,4	1063,5
369	$4p\,(n = 1)$.	41,5	135,7	282,6[2]	485,6	739,7	1044,6
337	$5p\,(n = 1)$.	—	—	—	—	—	—
322	$6p\,(n = 1)$.	38,2	127,9	270,0	462,6	704,6	1000,3
313	$7p\,(n = 1)$.	37,4	125,4	263,7	453,0	—	—

Von einer Termberechnung für die Bande bei 337 mμ sehen wir ab, da bei der geringen Zahl der verfügbaren Werte die Extrapolation der Nullinie etwas willkürlich wird.

---

[1] Wir haben die Nullinien der neuen Banden ebenso berechnet wie Curtis. Berücksichtigt man jedoch, daß für p-Zustände $\sigma = 1$ zu setzen ist, so werden nicht nur der R- bzw. der P-Zweig um einen halben Linienabstand gegen die Nullinie verschoben, sondern auch der Q-Zweig, und zwar um $^1/_4$ Linienabstand. Die Verschiebung der Zweige unter sich ändert sich nicht, also bleibt unser Kriterium zur Unterscheidung von Haupt- und Nebenserie erhalten. Wenn sich also die Festsetzung $\sigma = 1$ für p-Niveaus als richtig erweist, was wahrscheinlich ist, müssen die Nullinien sämtlicher Banden um die Beträge B verschoben werden. Auf die Anwendbarkeit der Rydbergformel auf die Bandenserien hat diese kleine Änderung keinen Einfluß.

[2] Gestört.

Auf die gleiche Weise wie die $p_b(j)$ berechnen wir die $p_a(j)$ aus:

$$Q(j) = \nu_0 + p_a(j) - s(j)$$

und erhalten folgende Tabelle der $p_a(j)$-Werte:

	j	1	3	5	7	9	11
468	$3p(n=1)$.	—	—	206,7	391,5	624,9	912,4
369	$4p(n=1)$.	15,4	84,7	207,5	387,2	622,3	—
337	$5p(n=1)$.	—	—	—	—	—	—
322	$6p(n=1)$.	—	82,0	206,0	383,9	—	910,7
313	$7p(n=1)$.	—	—	205,9	384,2	598,2	—

Der Wert für $7p_a(9)$ ist offenbar fehlerhaft oder gestört. Die Nullinien liegen:

bei Bande 468 bei 21 424,9
„ „ 369 „ 27 099,1
„ „ 322 „ 31 081,7
„ „ 313 „ 31 916,8

Um die Elektronen und Kernschwingungsterme für die Zustände $mp(n=1)$ zu erhalten, sind die ν_0 von $2s_0(n=1) = 32\,570$ abzuziehen und man erhält:

$3p_0(n=1) = 11\,151$
$4p_0(n=1) = 5\,481$
$5p_0(n=1) = —$
$6p_0(n=1) = 1\,498$
$7p_0(n=1) = 663$

Durch Subtraktion dieser Werte von den Niveaus $mp_0(n=0)$ erhält man die Kernschwingungsfrequenzen $\nu_{osz.}$:

	Gemessen	Berechnet
$(3p_0)$	1643	1690
$(4p_0)$	1628	1700
$(5p_0)$	—	1680
$(6p_0)$	1624	1670
$(7p_0)$	1622	—

Die Übereinstimmung ist bei allen Werten eine befriedigende. Zwar sind die von Mullikan berechneten Werte um etwa 50 zu hoch, jedoch ergeben sich tatsächlich die Termschwingungen der p-Zustände um rund 100 kleiner als die von $2s$ (1732), sind dagegen unter sich nur wenig verschieden. Die geringe Abnahme in unseren Zahlen ist natürlich reell. Überhaupt sind unsere Zahlen als die richtigen anzusehen, da sie der direkten Beobachtung entspringen.

Faßt man die p_b-Terme ins Auge, so zeigt sich, daß sie sämtlich etwas kleiner (größeres Trägheitsmoment) sind als die entsprechenden im Kernschwingungszustand 0. Im übrigen macht sich jedoch eine weitgehende Analogie geltend, die sich sogar auf die Störung des Terms $4p_b$ (6) erstreckt. Während für $3p\,(n = 0)$ und $4p\,(n = 0)$ $\varrho = 0$ gesetzt werden kann, wie aus Curtis' Beobachtungen hervorgeht, müssen für höhere p-Zustände wachsende Werte von ϱ größer als Null eingesetzt werden. Das gleiche ist auch nach unseren Feststellungen für die $p\,(n = 1)$-Zustände der Fall. Um dies deutlich zu erkennen, zeichnen wir ein Diagramm, in welchem die $\dfrac{p_b(j) - B}{(j + 0{,}5)^2 - 1}$ gegen die j aufgetragen sind. Die $\dfrac{p_b(j) - B}{(j + 0{,}5)^2 - 1}$ sind Näherungswerte für die B, wie sie aus den Termen nach der Formel $p_b(j) = B[(j + 0{,}5)^2 - 1]$ gewonnen werden[1]. Sie müßten von j unabhängig sein, wenn die Näherungsformel genau

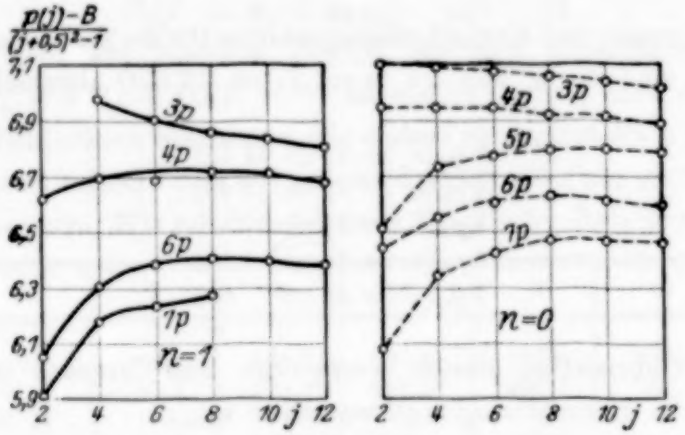


Fig. 2.

richtig wäre. Jede Veränderung der Formel drückt sich in einem Gang der Werte aus. Der Anstieg der Werte für kleine j ist durch ϱ größer Null verursacht. Wir zeichnen in Figur 2 die Kurven für $3p$, $4p$, $5p$, $6p$, $7p$ sämtliche $n = 0$ gestrichelt und $3p$, $4p$, $6p$ und $7p$ sämtliche $n = 1$ ausgezogen ein.

Die p_a-Terme sind jeweils ebenfalls kleiner als die der entsprechenden schwingungslosen Zustände und ändern sich beim Übergang zu den höheren Hauptquantenzahlen nur sehr wenig. Die letztere Erscheinung tritt auch bei den von Curtis gefundenen schwingungslosen Banden der Hauptserie auf.

[1] B ist von $p_b(j)$ zu subtrahieren, da bei korrekter Berechnung der Nullinie (S. 448, Anm. 1) diese sich um B verschiebt.

Die kleineren Termwerte unserer Banden entsprechen größeren Trägheitsmomenten, wie es bei Zuständen mit Kernschwingungen der Fall sein muß. Wir berechnen die B wieder nach der Formel

$$\frac{p(j+1)-p(j)}{4j+6} = B$$

aus den ersten Gliedern und finden für die B_b-Werte:
$B_{468} = 6{,}95$; $B_{369} = 6{,}73$; $B_{337} = \ldots$; $B_{322} = 6{,}41$ und $B_{313} = 6{,}29$.
Aus den $p_a(j)$ berechnen wir die B_a-Werte und finden:

$$B_{468} = 7{,}10, \quad B_{369} = 6{,}96, \quad B_{322} = 690, \quad B_{313} = 6{,}87.$$

Möglicherweise bedürfen die Werte einer kleinen Verbesserung, da wir $\beta = 0$ gesetzt haben, d. h. Abweichungen vom einfachen Term

$$F(j) = B[(j+0{,}5)^2 - 1]$$

für die ersten Glieder vernachlässigt haben.

Hiermit glauben wir, das Auftreten von Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang 1 — 1 bewiesen zu haben.

Wir wenden uns nunmehr den Übergängen 1 — 0 zu. Die hier zu erwartenden Banden lassen sich berechnen aus den Banden 0 — 0, 0 — 1 und 1 — 1. Wir haben die Berechnungen ausgeführt, aber die betreffenden Banden nicht einwandfrei auffinden können. Jedenfalls sind sie bedeutend schwächer als die 0 — 1- und 1 — 1-Banden.

c) Banden der II. Nebenserie mit Oszillationsübergängen.

Eine kurze Betrachtung sei noch den Banden der zweiten Nebenserie gewidmet. Wie schon erwähnt, sind in der Nähe der Banden bei 640 und 454 mμ schon lange P-Zweige bekannt, die sich nicht in diese Banden eingliedern lassen. Wir versuchen sie ebenfalls in Banden vom 1 — 1-Übergang einzuordnen.

Für eigene Beobachtungen war uns nur die Bande bei 454 mμ zugänglich, da bei 640 mμ unser Spektrograph ganz ungenügende Dispersion besitzt. In der Tat fanden wir bei 456 mμ eine schwächere Linienfolge, die als zugehöriger Q-Zweig angesprochen werden kann. Da jedoch der R-Zweig in dem viel stärkeren Q-Zweig der 0 — 0-Bande bei 454 mμ völlig

Neu	Nach Curtis	ν	λ		ν	λ
P_1	P_4	21 903,2	4564,26	Q_1	4558,54	21 930,7
P_3	P_5	21 873,4	4570,49	Q_3	4559,47	21 926,3
P_5	P_6	21 842,4	4576,98	Q_5	4560,50	21 921,3
P_7	P_7	21 810,3	4583,69	Q_7	4561,76	21 915,2
P_9	P_8	21 777,2	4590,57	Q_9	4563,65	21 906,2
P_{11}	P_9	21 743,1	4597,88	Q_{11}	verdeckt	—
				Q_{13}	4568 48	21 983,0

verschwindet, und da ferner weder Anfangs- noch Endniveau der neuen Bande aus anderen Banden bekannt ist, können wir keine Termberechnung durchführen. Wir geben die Linien der Bande in vorstehender Tabelle an.

Wir können sehen, daß die Differenzen $Q(j) - P(j)$ Vielfache der Linienabstände des P-Zweiges sind, der P-Zweig also nicht verschoben ist und die Bande der II. Nebenserie angehört.

Auch bei der Bande bei 640 mμ wird von Curtis ein P-Zweig angegeben, der sich nicht einordnen läßt. Einen Q-Zweig haben wir aus den genannten Gründen nicht auffinden können. Trotzdem halten wir den genannten P-Zweig für zu einer 1—1-Bande gehörig. Es besteht jedoch ein scheinbarer Widerspruch gegen diese Auffassung darin, daß der P-Zweig schon mit P_2 in der Curtisschen Bezeichnung beginnt, d. h. viel zu nahe an den Q-Zweig der 0—0-Bande heranläuft. Daß dieser Widerspruch nur scheinbar ist, zeigt folgende Überlegung. Die Kernschwingungsfrequenz von $2s$ ist um 89 größer als die von $3p$. Aus der 1—1-Bande bei 456 mμ ergibt sich aber, daß die Kernschwingungsfrequenz von $4s$ um etwa 61,5 kleiner als die von $2p$ ist. Höchstwahrscheinlich ist die Frequenz von $3s$ größer als die von $4s$, also muß die Bande $2p(n = 1) - 3s(n = 1)$ näher an die zugehörige 0—0-Bande heranrücken, als es bei der Bande $2p(n = 1) - 4s(n = 1)$ der Fall ist. Wenn die von Curtis mit P_2 bezeichnete Linie wirklich die erste Linie des neuen P-Zweiges, also P_1 ist, dann muß die 0-Linie der 1—1-Bande bei etwa 15610 liegen, also ist die Frequenz von $2p$ noch um etwa 14 größer als die von $3s$, was durchaus als wahrscheinlich erscheint.

Ferner haben wir eine neue Bande bei 403 mμ aufgefunden, die wir für das dritte Glied der II. Nebenserie $2p(n = 0) - 5s(n = 0)$ ohne Kernschwingungen halten.

Bande bei 403 mμ. $2p(n = 0) - 5s(n = 0.)$

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	0	4035,17	24 775,1	1	4030,55	24 803,5	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	verdeckt			1	4030,76	24 802,2	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	5	4019,49	24 871,8
5	4	4045,56	24 711,5	1	4031,29	24 799,0	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	2,5	4015,83	24 894,4
7	4	4051,00	24 678,3	—	4032,24[1]	24 793,1	—	—	—
9	3	4056,10	24 647,3	—	—	—	—	—	—

[1] Die Intensität der Linie ist nicht zu schätzen, da sie dicht neben einer anderen Linie liegt.

Da der R-Zweig verschoben ist, gehört die Bande zur II. Nebenserie. Wir bilden zur Bestimmung des Endniveaus die Differenzen $R(j-1)-P(j)$ und $Q(j)-P(j)$ und stellen sie den entsprechenden Differenzen der Bande bei 454 mμ (Endniveau $2p$) gegenüber.

j	1	3	5	7
$R(j-1)-p(j)_{403}$ . . .	—	—	160,3	216,1
$Q(j)-P(j)_{403}$	28,4	—	87,5	114,8
$R(j-1)-P(j)_{454}$ . . .	—	—	160,0	217,6
$Q(j)-P(j)_{454}$	29,4	—	86,2	114,4

Das Endniveau dürfte also $2p$ sein. Die Nullinie der Bande liegt bei etwa 24804, woraus sich der Elektronenterm des Anfangsniveaus zu 4713 berechnet. Seine effektive Quantenzahl ist etwa 4,825. Die effektiven Quantenzahlen von $2s$, $3s$ und $4s$ sind bezüglich 1,78; 2,81; 3,82. Wir sehen, daß das neue Niveau $5s$ ist.

Zum Schluß stellen wir noch alle überhaupt gefundenen Banden des Heliums in ein Schema zusammen.

Orthohelium. Hauptserie $2s-mp$.

$n-n'$: 0–0		$n-n'$: 1–1		$n-n'$: 0–1	
$2s-3p$	465	$2s-3p$	468 †	$2s-3p$	505 †
$2s-4p$	368	$2s-4p$	369 †	$2s-4p$	392 †
$2s-5p$	335	$2s-5p$	337 †	$2s-5p$	356 †
$2s-6p$	320	$2s-6p$	322 †		
$2s-7p$	312	$2s-7p$	313 †		
$2s-8p$	307				
$2s-9p$	303,6				
$2s-10p$	301,2				

II. Nebenserie $2p-ms$				I. Nebenserie $2p-md$	
$n-n'$: 0–0		$n-n'$: 1–1		$n-n'$: 0–0	
$2p-3s$	640	$2p-3s$	640 †	$2p-3d$	573
$2p-4s$	454	$2p-4s$	456 †		
$2p-5s$	403 †				

Bei der II. Nebenserie haben wir 0—1-Banden nicht finden können.

Parahelium. Hauptserie $2s-mp$.

$n-n'$: 0–0		$n-n'$: 0–1	
$2s-3p$	513	$2s-3p$	565 †
$2s-4p$	400	$2s-4p$	432 †
$2s-5p$	363		
$2s-6p$	346		

Bei Parahelium sind bisher nur Banden der Hauptserie bekannt. Die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenen Banden sind mit † versehen.

Wir geben noch eine Zusammenstellung der Zahlwerte der Elektronen + Schwingungsterme. (Terme der Nullinien.)

	Orthohelium		Parahelium	
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 0$	$n = 1$
$2s$	34 301,8	32 570,0	31 958,4	30 168,3
$3s$	13 893,3	—	—	—
$4s$	7 524,4	—	—	—
$5s$	4 713	—	—	—
$2p$	29 517,2	—	—	—
$3p$	12 794,5	11 151	12 481,5	—
$4p$	7 108,8	5 481	6 979,8	—
$5p$	4 516,3	—	4 448,5	—
$6p$	3 121,8	1 498	3 083,4	—
$7p$	2 284,9	663	—	—
$8p$	1 745,0	—	—	—
$9p$	1 375,4	—	—	—
$10p$	1 112,8	—	—	—
$3d$	12 080,6	—	—	—

Noch einige Bemerkungen sind über die Intensitäten der Banden zu machen. Obwohl ein Intensitätsvergleich in verschiedenen Spektralgebieten sehr schwierig ist, halten wir für sicher, daß die 1—1-Banden nächst den 0—0-Banden die stärksten sind, besonders für größere Elektronensprünge. Sogar die 1—1-Bande $2s - 7p$ ist noch recht kräftig. Es scheint, daß die relative Intensität der 1—1-Banden der Hauptserie gegenüber den 0—0-Banden bei höheren Elektronensprüngen wächst. Daß die Serie $2s\,(n = 1) - mp\,(n = 1)$ nach dem fünften Gliede plötzlich abzubrechen scheint, obwohl man der Intensität nach noch einige Glieder erwarten könnte, findet vielleicht eine Erklärung darin, daß die Anfangsterme $8p\,(n = 1)$ und folgende negativ werden würden. Das würde heißen, daß die Kernschwingung und der angeregte Elektronenzustand eine solche Auflockerung des Molekülverbandes verursachen, daß Zerfall eintritt. Die Intensität der 0—1-Banden ist größenordnungsweise zehnmal kleiner als die der zugehörigen 0—0-Banden.

Vorliegende Arbeit wurde durch reiche Unterstützung von seiten des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft und von seiten der Helmholtzgesellschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank abstatten möchten.

Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik[1].

Von **W. Heitler** und **F. London** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1927.)

Das Kräftespiel zwischen neutralen Atomen zeigt eine charakteristische quantenmechanische Mehrdeutigkeit. Diese Mehrdeutigkeit scheint geeignet zu sein, die verschiedenen Verhaltungsweisen zu umfassen, welche die Erfahrung liefert: Bei Wasserstoff z. B. die Möglichkeit einer homöopolaren Bindung, bzw. elastischer Reflexion, bei den Edelgasen dagegen nur die letztere — und zwar dies bereits als Effekte erster Näherung von ungefähr der richtigen Größe. Bei der Auswahl und Diskussion der verschiedenen Verhaltungsweisen bewährt sich das Pauliprinzip auch hier, in Anwendung auf Systeme von mehreren Atomen.

Die Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen hat der theoretischen Behandlung bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Während man sich von den Anziehungskräften der Ionen seit längerer Zeit ein einfaches Bild machen konnte, schienen die Verhältnisse bei neutralen Atomen, insbesondere die Möglichkeit einer nichtpolaren Bindung, außerordentlich schwer verständlich, wenn man nicht zu sehr künstlichen Erklärungen greifen wollte[2].

Die Entwicklung der Quantenmechanik hat für die Behandlung dieser Probleme durchaus neue Gesichtspunkte geliefert: Zunächst ist in den neuen „Modellen" die Ladungsverteilung völlig andersartig[3] als in den Bohrschen Modellen (nämlich Abklingen wie e^{-r}), was bereits ein ganz anderes Kräftespiel zwischen „neutralen" Atomen nach sich ziehen würde. Wesentlicher aber und entscheidend für das Verständnis der zwischen neutralen Atomen möglichen Verhaltungsweisen erweist sich ein charakteristisch quantenmechanisches Schwebungsphänomen, welches nahe verwandt ist mit den von Heisenberg aufgefundenen Resonanzschwebungen. Wir werden am Beispiel zweier H-Atome (§ 1), sowie zweier He-Atome (§ 3) diese Verhältnisse studieren. Um das Resultat (§ 2) vorwegzunehmen: Man erhält für die Wechselwirkungsenergie zwei Lösungen: Eine, welche bei mittleren Abständen der Atome Anziehung, bei kleinen

[1] Vorgetragen auf der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Freiburg i. Br., 12. Juni 1927.

[2] Literatur hierüber siehe etwa Handb. d. Phys. Bd. XXII, 1926, Artikel Herzfeld.

[3] Die Korrespondenz zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen bezieht sich bekanntlich nur auf die elektrischen Momente, d. h. auf die Schwerpunkte der Ladung, nicht auf die Ladungsverteilung selbst, welcher Unterschied bei den üblichen spektroskopischen Fragen nicht zum Austrag kommt.

Abständen Abstoßung ergibt und welche für eine homöopolare Molekülbildung geeignet ist (bereits in erster Näherung, in welcher von Störungen durch Polarisation abzusehen ist). Diese Lösung ist jedoch auf Grund des Pauliverbotes (§ 4) bei He im Grundzustand nicht erlaubt. Eine zweite Lösung, welche bei He allein in Frage kommt, liefert überall Abstoßung (van der Waals' b-Kräfte).

§ 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome. Wir stellen uns die Aufgabe, die Energieänderung zu bestimmen, welche zwei neutrale Wasserstoffatome im Grundzustand erfahren, wenn wir sie auf die Entfernung R (gemessen am Abstand der Kerne) einander nähern. Jenachdem, ob diese Zusatzenergie bei allmählicher Annäherung der Atome abnimmt oder wächst, entnehmen[1] wir Anziehung oder Abstoßung.

1. Wir bezeichnen die beiden Kerne, deren Abstand ein für allemal fest und gleich R sei, mit a und b, die beiden Elektronen mit den Nummern 1 und 2, endlich die Abstände der Elektronen von den Kernen und voneinander mit $r_{a_1}, \ldots, r_{12}$.

Die Wellengleichung unseres Problems — des 2-Wasserstoffatomproblems — lautet dann $\left(\text{mit } \Delta_{12} = \Delta_1 + \Delta_2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)$:

$$(\chi) \equiv \Delta_{12}\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left\{E - \left(\frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\right\}\chi = 0. \quad (1)$$

Wir interessieren uns für diejenigen Lösungen χ, welche den Störungen zweier neutraler H-Atome im Grundzustand entsprechen, und demgemäß werden wir sie von den wohlbekannten Eigenfunktionen des Wasserstoffgrundzustandes ausgehend approximieren.

Befindet sich das Elektron 1 am Kern a, so ist ihm die bekannte Wasserstoffeigenfunktion

$$\psi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{a_1}}{a_0}} \quad (2)$$

zuzuordnen, wobei a_0 den Bohrschen Bahnradius der 1_1-Bahn bedeutet. Das Argument 1 kennzeichnet die Koordinaten des Elektrons 1 im q-Raum, wir schreiben es in Zukunft als Index also ψ_1 (eine Verwechslung mit

[1] Es ist nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß der hierin angenommene Zusammenhang zwischen wellenmechanischer Frequenz und mechanischer Energie durchaus hypothetisch ist, denn wir wissen, daß gerade der Lorentzsche Kraftansatz, der die Einwirkung des Feldes auf die Materie beherrscht, in der Quantenmechanik durch etwas ganz anderes, nämlich die Wellengleichung ersetzt wird.

dem Eigenwertindex ist nicht zu befürchten, da wir stets Atome im Grundzustand betrachten). Entsprechend bedeutet

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{b_1}}{a_0}}, \tag{2'}$$

daß das erste Elektron sich am Kern b befindet. Die beiden Eigenfunktionen (2) und (2') sind durchaus verschieden, wenn sie auch durch eine einfache Translation zur Deckung gebracht werden können[1]; denn sie spielen sich in verschiedenen Gebieten des Raumes ab.

Entsprechende Eigenfunktionen existieren für das Elektron 2:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{a_2}}{a_0}}, \qquad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{b_2}}{a_0}}, \tag{2a}$$

welche besagen, daß das Elektron 2 sich am Kern a bzw. b befindet. Die Eigenfunktionen (2a) unterscheiden sich von den Eigenfunktionen (2) und (2') nur im q-Raume.

2. Als ungestörte Eigenfunktionen werden wir diejenigen zu wählen haben, welche besagen, daß ein[2] Elektron am einen, das andere Elektron am anderen Kerne sich befindet. Wenn man diese beiden noch ungekoppelten Systeme als ein System zusammendenkt, hat man bekanntlich das Produkt dieser beiden Eigenfunktionen als die gemeinsame Eigenfunktion anzusehen. Das aber ist — je nach der Verteilung der beiden Elektronen auf die beiden Kerne — auf zwei verschiedene Weisen möglich. Man hat zunächst:

$$\psi_1 \varphi_2 \quad (1 \text{ ist bei } a,\ 2 \text{ ist bei } b). \tag{3a}$$

Mit demselben Rechte aber erhält man auch:

$$\psi_2 \varphi_1 \quad (2 \text{ ist bei } a,\ 1 \text{ ist bei } b). \tag{3b}$$

Beide Möglichkeiten gehören zu derselben Energie des Gesamtsystems (doppelte Wasserstoffenergie). Es liegt ein Fall zweifacher Entartung vor: Sämtliche Paare orthogonaler Linearkombinationen von $\psi_1 \varphi_2$ und $\psi_2 \varphi_1$:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a\,\psi_1 \varphi_2 + b\,\psi_2 \varphi_1, \\ \beta &= c\,\psi_1 \varphi_2 + d\,\psi_2 \varphi_1 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

---

[1] Man möge dementsprechend im folgenden stets im Auge behalten, daß unsere Schlüsse unverändert bleiben, wenn ψ und φ auch ihrer Gestalt nach verschieden sind, wodurch unsere Überlegungen sich sogleich auf ein wesentlich allgemeineres Anwendungsgebiet erstrecken lassen.

[2] Die Möglichkeit einer Ionisation schließen wir hier zunächst aus; inwiefern das berechtigt ist, werden wir erst später (§ 5) zeigen.

mit den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} a^2 + b^2 + 2abS &= 1, \\ c^2 + d^2 + 2cdS &= 1, \\ ac + bd + (ad + bc)S &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

(wobei $S = \int \psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2 d\tau_1 d\tau_2$) sind als ungestörte Eigenfunktionen des Problems anzusehen.

3. Die exakten Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1) gehen aus ganz bestimmten Linearkombinationen (4) hervor, den Eigenfunktionen „nullter Näherung" und unterscheiden sich von letzteren nur um eine kleine Störung v. Die Koeffizienten a, b, c, d in (4) für diese Eigenfunktionen nullter Näherung lassen sich nach bekannten Regeln bestimmen. Zwar fehlt der Gleichung (1) der Charakter eines Störungsproblems, weil man kein Glied in der Potentialfunktion als „Störungspotential" abtrennen kann, aber die Methode zur Bestimmung der besagten Koeffizienten und der Störungsenergien ist genau die gleiche, wie wenn ein Störungspotential vorhanden wäre. Um die Rechnungen durchsichtiger zu machen, wollen wir von vorherein die richtigen und gemäß (5) normierten Linearkombinationen wählen (und ihre Richtigkeit nachträglich verifizieren):

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1), \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1). \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Für die gestörten Eigenfunktionen werden wir jetzt anzusetzen haben:

$$\left.\begin{aligned} \chi_\alpha &= \alpha + v_\alpha, \\ \chi_\beta &= \beta + v_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Mit diesem Ansatz gehen wir in die Gleichung (1) ein, und berücksichtigen, daß die Funktionen ψ_1, ψ_2, φ_1, φ_2 den vier Gleichungen genügen,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1\psi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}}\right)\psi_1 &= 0, \\ \Delta_2\psi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_2 &= 0, \\ \Delta_1\varphi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}}\right)\varphi_1 &= 0, \\ \Delta_2\varphi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\varphi_2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei $E_0 = -13{,}5$ Volt den Eigenwert des Wasserstoffgrundzustandes bedeutet. Mit der Bezeichnung

$$E_1 = E - 2E_0 \tag{8}$$

für die Eigenwertstörung erhalten wir aus (1) die beiden Differentialgleichungen für v_α und v_β:

$$\sqrt{2+2S}\,L(v_\alpha) + \left(E_1 - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{R}\right)(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1) + \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\psi_2\varphi_1 + \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_1\varphi_2 = 0, \tag{9\alpha}$$

$$\sqrt{2-2S}\,L(v_\beta) + \left(E_1 - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{R}\right)(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1) + \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\psi_2\varphi_1 - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_1\varphi_2 = 0. \tag{9\beta}$$

Damit diese in v inhomogenen Gleichungen für einen Eigenwert E der homogenen Gleichung überhaupt lösbar sind, ist zu verlangen, daß die Inhomogenitäten auf sämtlichen Eigenfunktionen der homogenen Gleichungen, also auf χ_α und χ_β, die zum gleichen Eigenwert E gehören, orthogonal stehen.

Man findet zunächst, daß die Inhomogenität von (9α) schon orthogonal auf β und die Inhomogenität von (9β) orthogonal auf α steht (bis auf vernachlässigbare Größen). Damit ist die Richtigkeit des Ansatzes (4a) verifiziert. Die beiden anderen Forderungen:

$$\text{Inhomogenität } (9\alpha) \perp \text{ auf } \alpha,$$
$$\text{„ } (9\beta) \perp \text{ „ } \beta,$$

liefern die beiden Eigenwertstörungen

$$\left.\begin{aligned} E_\alpha &= E_{11} - \frac{E_{11}S - E_{12}}{1+S}, \\ E_\beta &= E_{11} + \frac{E_{11}S - E_{12}}{1-S} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

mit folgenden Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned} E_{11} &= \int\left[\left(\frac{\varepsilon^2}{r_{12}} + \frac{\varepsilon^2}{R}\right)\frac{\psi_1^2\varphi_2^2 + \psi_2^2\varphi_1^2}{2} - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\frac{\psi_2^2\varphi_1^2}{2} - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}}\right)\frac{\psi_1^2\varphi_2^2}{2}\right]d\tau_1 d\tau_2, \\ E_{12} &= \int\left(\frac{2\varepsilon^2}{r_{12}} + \frac{2\varepsilon^2}{R} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\frac{\psi_1\varphi_1\psi_2\varphi_2}{2}\,d\tau_1 d\tau_2, \\ S &= \int \psi_1\varphi_1\psi_2\varphi_2\,d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

§ 2. Diskussion des Resultats. 1. Wir erhalten also zwei Störungsenergien entsprechend den Ansätzen (5a):

$$E_\alpha = E_{11} - \frac{E_{11}S - E_{12}}{1+S}$$

gehört zu $\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1)$ (symmetrisch in 1 und 2),

$$E_\beta = E_{11} + \frac{E_{11}S - E_{12}}{1-S}$$

gehört zu $\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1)$ (antisymmetrisch in 1 und 2).

Es ist ein mit klassischen Begriffen nur sehr künstlich zu beschreibendes Ergebnis, daß zwei neutrale Atome auf zwei verschiedene Weisen miteinander wechselwirken können. Von einem wirklichen Verständnis dieses Sachverhaltes sind wir wohl noch weit entfernt. Aber es ist wünschenswert, sich wenigstens darüber klar zu werden, wie diese merkwürdige Zweideutigkeit mathematisch zustande kommt. Das Wesentliche ist offenbar, daß das Problem ursprünglich zweifach entartet ist (1a und 1b), entsprechend den beiden Möglichkeiten, die Elektronen den neutralen Atomen zuzuordnen[1]. Die Aufhebung dieser Entartung knüpft sich, wie

[1] In der klassischen Mechanik ist dieses Problem nicht entartet: Es gehört zwar zu den beiden Elektronenanordnungen derselbe Energiewert. Aber das Kriterium einer Entartung der klassischen Mechanik ist nicht $E_k - E_l = 0$, sondern $\nu \equiv \frac{\partial E}{\partial J} = 0$ (eine „Nachbarschaftsbeziehung" hinsichtlich der Wirkungsvariablen J). Tatsächlich haben auch die Elektronen in diesem Falle ihren vollen Periodizitätsgrad. Erst wenn die Energie ausreicht, die zwischen den beiden Atomen befindliche Potentialschwelle zu überwinden (oder bei hinreichender Annäherung der beiden Atome), hat $E_k - E_l = 0$ jetzt $\frac{\partial E}{\partial J} = 0$ zur Folge und das Problem ist entartet. Dabei beschreiben die Elektronen jetzt Bahnen um beide Kerne und tauschen sich ständig aus. In der Quantenmechanik tritt diese Fallunterscheidung nicht auf (vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 442, 1926). Bei noch so großer (endlicher) Potentialschwelle besteht dementsprechend stets eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen Austausch der Elektronen. Während es in der klassischen Mechanik eine Möglichkeit gibt, eine Etikettierung an Elektronen festzuhalten (man lege jedes Elektron in eine hinlänglich tiefe Potentialmulde und halte größere Energiezufuhr fern), ist etwas Entsprechendes in der Quantenmechanik unmöglich: Wenn man auch in einem Augenblick ein Elektron in einer Potentialmulde weiß, nie ist man sicher, ob es sich nicht bereits im nächsten Augenblick mit einem anderen ausgetauscht hat. Daher ist eine Statistik, welche prinzipiell von einer Individualisierung der Elektronen absieht und nur ihre zahlenmäßige Verteilung auf die Zustände berücksichtigt, wie die Bose- oder Fermistatistik, den quantenmechanischen Beschreibungsmöglichkeiten so ungemein angepaßt.

man aus (10) ersieht, an das Nichtverschwinden der Eigenfunktion des Atoms a am Orte des Atoms b und umgekehrt (anderenfalls wäre $\psi_1 \varphi_1 = 0$ und folglich $E_{12} = 0$ und $S = 0$); das aber besagt, daß eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Elektron von a bestehen muß, dem Atom b anzugehören. Das exponentielle Verhalten von ψ und φ erfüllt tatsächlich diese Bedingung stets. Man wird die Größe $1/h\,(E_\beta - E_\alpha)$ als die Frequenz zu deuten haben, mit welcher im Mittel ein Austausch der beiden Elektronen erfolgt. Für große Entfernung nimmt diese Differenz wie $\frac{\varepsilon^2}{a_0} e^{-\frac{2}{a_0} R}$ ab, so daß weit entfernte Atome äußerst selten[1] in Austausch treten.

Das ganze Phänomen ist nahe verwandt mit dem von Heisenberg behandelten quantenmechanischen Resonanzphänomen. Während aber bei Resonanz die Elektronen verschiedener Bewegungsstufen einer und derselben Eigenfunktionenreihe sich ihre Energie austauschen, treten hier Elektronen gleicher Anregungsstufe (gleicher Energie), aber an verschiedenen Eigenfunktionssystemen (ψ und φ), in Austausch ihrer Orte. Dort ist das zweimalige Vorkommen derselben Sprungfrequenz charakteristisch (Resonanzphänomen); hier dagegen ist von Resonanz nicht die Rede.

2. Wenden wir uns jetzt zur quantitativen Diskussion der Wechselwirkungsenergien (10). Schon ohne die auftretenden Integrale auszuwerten, läßt sich sagen: Das Vorzeichen von $E_{11} S - E_{12}$ ist stets positiv. In einem Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblem beliebig vieler Dimensionen mit homogenen Randbedingungen besitzt diejenige Eigenschwingung, die keinen Knoten hat, den tiefsten Eigenwert. Jede andere orthogonale Eigenschwingung hat Knoten und einen höheren Eigenwert. Nun ist aber offenbar die Lösung α knotenlos, während β als antisymmetrische Eigenfunktion immer einen Knoten besitzt. Es ist also

$$E_\beta > E_\alpha. \tag{12}$$

Die Bedeutung von E_{11} ist sofort aus (11) ersichtlich: Es ist die rein Coulombsche Wechselwirkung der vorhandenen Ladungsverteilung. Die Ausrechnung ergibt

$$E_{11} = \frac{\varepsilon^2}{a_0} e^{-\frac{2}{a_0} R} \left(\frac{a_0}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{6} \frac{R^2}{a_0^2} \right). \tag{13}$$

[1] „Große" Entfernungen sind bereits die mittleren gaskinetischen Abstände ($3{,}3 \cdot 10^{-7}$ cm); bei ihnen ist die Periode eines Austauschs von der Größenordnung $\frac{a_0}{\varepsilon^2} h \cdot e^{\frac{2}{a_0} 3{,}3 \cdot 10^{-7}} \sim 10^{30}$ Jahre; dagegen bei den Abständen im Kristallgitter ($\sim 3 \cdot 10^{-8}$ cm) dauert ein Austausch 10^{-10} sec.

Den Verlauf zeigt die mittlere Kurve in Fig. 1. R ist in Einheiten von $a_0 = 0{,}532$ Å, die Energie in Volt aufgetragen.

Der übrige Teil der Energien (11) läßt sich nicht so einfach deuten. Die dort vorkommenden Integrale ließen sich nicht alle auswerten. Man berechnet:

$$\left.\begin{aligned} S &= \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3\,a_0^2}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \\ \int \frac{\psi_1\,\psi_2\,\varphi_1\,\varphi_2}{2}\left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}} - \frac{2\,\varepsilon^2}{R}\right) d\tau_1\,d\tau_2 &= \frac{2\,\varepsilon^2}{a_0}\left(1 + \frac{2\,R}{a_0} + \frac{4}{3}\frac{R^2}{a_0^2} + \frac{R^3}{3\,a_0^3}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}} - \frac{\varepsilon^2}{R}\,S, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

während wir für das fehlende Integral über $1/r_{12}$ nur eine obere Grenze erhielten[1]. Es ist

$$\int \frac{\psi_1\,\psi_2\,\varphi_1\,\varphi_2}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 < \frac{\varepsilon^2}{a_0}\,\frac{5}{8}\left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3\,a_0^2}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}}. \tag{15}$$

Mit dieser oberen Grenze ergeben sich die Kurven E_α und E_β in Fig. 1.

E_β zeigt beständig Abstoßung; E_α zeigt in großer Entfernung Anziehung, dann ein Minimum ungefähr bei $R = \frac{3}{2}\,a_0$ und in kleiner Entfernung Abstoßung. Die hier auftretende nichtpolare Anziehung zeigt sich als charakteristisch quantenmechanischer Effekt. Sie kommt bereits zustande ohne Berücksichtigung der Störungen durch Polarisation. Es ist auch bemerkenswert, daß die Abstoßung E_β, wie man sieht, zum größten Teil ebenfalls auf diesem quantenmechanischen Effekt, nicht auf der Coulombschen Wechselwirkung (E_{11}) beruht.

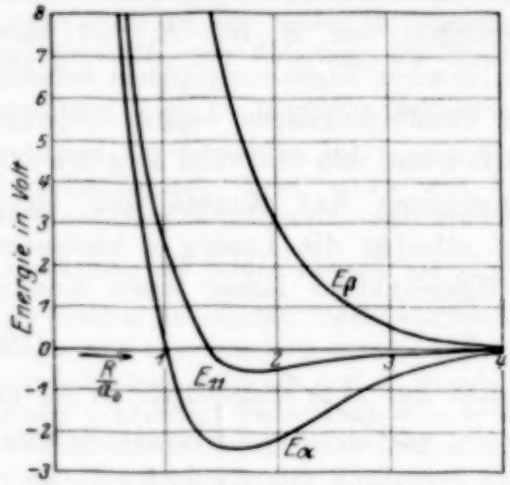


Fig. 1. Potential zweier neutraler H-Atome.
(E_α = homöopolare Anziehung.
E_β = elastische Reflexion.)

Die physikalische Bedeutung der beiden Lösungen, behaupten wir, ist folgende: Die antisymmetrische Lösung mit der Wechselwirkungsenergie E_β entspricht der van der Waalsschen Abstoßung (elastische Reflexion) der beiden Wasserstoffatome. Ist aber α angeregt,

[1] Es handelt sich dabei um die Bestimmung des Selbstpotentials einer Ladungsverteilung auf konfokalen Ellipsoiden, welche viel komplizierter ist, als

so können sich die beiden Wasserstoffatome zu einem homöopolaren Molekül zusammenschließen, wobei das Minimum von E_a die Gleichgewichtslage angibt. Wir werden ferner zeigen, daß bei der Wechselwirkung zweier nichtangeregter Edelgasatome (§ 3) die Lösung, die der Molekülbildung entspräche, quantentheoretisch verboten ist. Die Begründung dieser Behauptungen erfolgt in § 4.

Die abgeschätzten Kurven ergeben ungefähr die Werte der betreffenden atomaren Größen: Atomdurchmesser, Dissoziationsenergie und Trägheitsmoment des Moleküls. Was den durch die Abschätzung verursachten Fehler angeht, so beachte man, daß jedenfalls E_β in Wirklichkeit höher, E_α tiefer zu liegen kommt, wodurch also der typische Charakter der beiden Potentiale sich noch stärker ausprägen würde. Da es nicht unser Ziel ist, möglichst genaue Zahlenwerte auszurechnen sondern Einblick in die physikalischen Verhältnisse bei der homöopolaren Bindung zu gewinnen. begnügen wir uns hier mit dieser Abschätzung.

§ 3. Wechselwirkung zweier He-Atome. Wir untersuchen mit derselben Methode die Wechselwirkung zweier neutraler He-Atome. Die beiden Kerne heißen wieder a und b und seien in festem Abstand R gehalten. Die Elektronen tragen die Nummern 1 bis 4. Für jeden Kern existiert eine Eigenfunktion, ψ für den Kern a, φ für den Kern b welche jetzt aber Funktionen von je zwei Elektronen sind, und zwar hat die He-Theorie von Heisenberg[1] gezeigt, daß die Eigenfunktionen des He-Grundzustandes symmetrisch in den Ortskoordinaten der beiden Elektronen sind. Durch Produktbildung je einer ψ- und einer φ-Funktion entsteht eine Eigenfunktion (wir schreiben die Argumente wieder als Indizes):

$$\psi_{ik} \cdot \varphi_{lj} \quad (i \neq k \neq l \neq j = 1, 2, 3, 4) \tag{16}$$

des ungestörten Problems (weitgetrennte neutrale Atome). Durch Permutation der vier Elektronen (wobei man berücksichtigt, daß $\psi_{ik} = \psi_{ki}$, $\varphi_{ik} = \varphi_{ki}$ ist) entstehen $\binom{4}{2} = 6$ neue Eigenfunktionen, die alle zum gleichen Eigenwert gehören. Sie lauten:

$$\left.\begin{array}{ll} \psi_{12}\varphi_{34}, & \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \psi_{13}\varphi_{42}, & \psi_{42}\varphi_{13}, \\ \psi_{14}\varphi_{23}, & \psi_{23}\varphi_{14}. \end{array}\right\} \tag{17}$$

---

die bekannte Dirichletsche Bestimmung für ähnlich gelegene Ellipsoide. In der Abschätzung (15) wurde das Ellipsoid durch eine Kugel mit der gleichen Gesamtladung ersetzt.

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

Die Elektronen des Heliumgrundzustandes müssen hinsichtlich ihres Dralls verschieden voneinander sein. Wir wollen die Bezeichnung so wählen, daß die Elektronen 1 und 3 von gleichem Drall sind, ebenso 2 und 4, aber 1 und 2 verschiedenen Drall haben. Dann ist es nach dem Pauliprinzip ausgeschlossen, daß 1 und 3 bzw. 2 und 4 am gleichen He-Kern sich befinden. Wir können demzufolge zwei der sechs Eigenfunktionen (17) von vornherein ausschließen und uns auf

$$\left.\begin{aligned} &\psi_{12}\varphi_{34}, \quad \psi_{34}\varphi_{12}, \\ &\psi_{14}\varphi_{23}, \quad \psi_{23}\varphi_{14} \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

beschränken. Die Wellengleichung für das 2-He-Problem lautet:

$$\sum_{i=1}^{4}\left[\Delta_i\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \varepsilon^2\left(\frac{4}{R} + \sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ai}} - \frac{1}{r_{bi}}\right)\right)\chi\right] = 0. \tag{18}$$

Sie ist symmetrisch in allen vier Elektronen. Wir haben auch hier wieder kein Störungsproblem von der üblichen Form, da sich ebensowenig wie in § 1 ein Störungspotential abtrennen läßt; wir entnehmen aber der Symmetrie der Differentialgleichung, daß die Eigenfunktionen nullter Näherung die gleichen sind, wie wenn ein kleines in den vier Elektronen symmetrisches Störungspotential vorhanden wäre. Wir bezeichnen es mit H.

Mit dieser Hilfsbetrachtung können wir natürlich nicht die Eigenwerte erster Ordnung dem Säkularproblem entnehmen, wohl aber die richtigen Eigenfunktionen nullter Ordnung, wenn diese allein durch den Symmetriecharakter der Differentialgleichung ausgezeichnet werden. Anstatt mit den Eigenfunktionen (17a) in das Säkularproblem mit H einzugehen, ist es praktischer von vornherein gewisse Linearkombinationen von (17a) zu bilden, nämlich (die Normierungsfaktoren lassen wir weg):

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1 &= \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12}, & \Phi_1 &= \psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \Psi_2 &= \psi_{14}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{14}, & \Phi_2 &= \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}. \end{aligned}\right\} \tag{17b}$$

Mit diesen Eigenfunktionen verschwinden alle Matrizenelemente der Form

$$\int H\Psi\Phi\, d\tau = 0,$$

denn $H\Psi$ ist symmetrisch, Φ dagegen antisymmetrisch hinsichtlich eines Austausches von 1 mit 3 und zugleich 2 mit 4, das Integral ist aber gegenüber einem Austausch der Integrationsvariablen unempfindlich, es

muß also verschwinden. Weiterhin treten in dem Säkularproblem folgende Matrizenelemente auf:

$$\begin{aligned}
\int H \psi_1^2 \, d\tau &= \int H \psi_2^2 \, d\tau = H_{11}, \\
\int H \psi_1 \psi_2 \, d\tau &= H_{12}, \\
\int H \Phi_1^2 \, d\tau &= \int H \Phi_2^2 \, d\tau = K_{11}, \\
\int H \Phi_1 \Phi_2 \, d\tau &= 0.
\end{aligned}$$

Das Säkularproblem vierten Grades für die Störungsenergien E lautet dann:

$$\begin{array}{c|cccc|}
 & \psi_1 & \psi_2 & \Phi_1 & \Phi_2 \\
\psi_1 & H_{11}-E & H_{12} & 0 & 0 \\
\psi_2 & H_{12} & H_{11}-E & 0 & 0 \\
\Phi_1 & 0 & 0 & K_{11}-E & 0 \\
\Phi_2 & 0 & 0 & 0 & K_{11}-E
\end{array} = 0.$$

Man erhält einen zweifach entarteten Eigenwert K_{11} und zwei nicht entartete Eigenwerte:

$$\left.\begin{aligned}
E_\alpha &= H_{11} + H_{12}, \\
E_\beta &= H_{11} - H_{12}, \\
\left.\begin{matrix} E_\gamma \\ E_\delta \end{matrix}\right\} &= K_{11}.
\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dazu findet man nach bekanntem Verfahren die Eigenfunktionen nullter Ordnung:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha &= \psi_1 + \psi_2 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12} + \psi_{14}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{14}, \\
\beta &= \psi_1 - \psi_2 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12} - \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}, \\
\gamma &= \Phi_1 = \psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{34}\varphi_{12}, \\
\delta &= \Phi_2 = \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}.
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Aus demselben Grunde wie beim 2-Wasserstoffproblem muß E_α der tiefste Eigenwert, infolgedessen $H_{12} < 0$ sein; denn zu E_α gehört die knotenlose symmetrische Eigenfunktion α. Wir werden indes im folgenden Abschnitt zeigen, daß dieses α, welches energetisch eine Molekülbildung ermöglichen würde, bei neutralem He quantentheoretisch nicht zulässig ist, daß vielmehr von den vier Lösungen (20) einzig β auftreten kann, welche wieder elastische Reflexion bedeutet.

§ 4. Pauliprinzip und Molekülbildung. 1. Wie man sich leicht überzeugt, gehören unsere Lösungen (4a) bzw. (20) Systemen an, welche nicht miteinander kombinieren[1]. Dieser Umstand eröffnet die Möglich-

[1] Sie unterscheiden sich darin von einem ähnlichen, kürzlich von F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927, untersuchten Falle, nämlich dem Zweizentrenproblem

keit, das Pauliprinzip, welches sich bei der Diskussion der Elektronenkonfigurationen der Einzelatome so bewährt hat, in einem erweiterten Sinne auf das System zweier in Wechselwirkung stehender Atome anzuwenden, um eine engere Auswahl der quantentheoretisch erlaubten Verhaltungsweisen zweier Atome zu erzielen.

Folgende Formulierung dieser Vorschrift ist für unsere Zwecke ausreichend[1]: Die auserwählten Eigenfunktionen des Systems sollen bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen $\frac{\text{wechseln}}{\text{beibehalten}}$, wenn die beiden Elektronen $\frac{\text{gleichen}}{\text{verschiedenen}}$ Drall haben. (Eine sogenannte „Eigenfunktion des Dralles" ist hierbei nicht zu berücksichtigen.)

2. Wir wenden diese Vorschrift auf die Lösungen des § 1 und 3 an. Für Wasserstoff behält das symmetrische α bei Vertauschung von 1 und 2 sein Vorzeichen bei, β wechselt es. Bei α müssen also die beiden Elektronen verschiedenen, bei β gleichen Drall haben. Da jedoch über den Drall getrennter Atome keine Einschränkung besteht, können beide Lösungen vorkommen — je nach Zufall.

Für die Lösungen (20) des 2-He-Problems aber wissen wir, daß 1 und 3 sowie 2 und 4 je gleichen Drall hatten, 1 und 2, sowie 3 und 4 dagegen verschiedenen. Der Vertauschbarkeit der Elektronen sind dadurch von vornherein Grenzen gesetzt. Soll das einzelne He-Atom existenzfähig bleiben (Pauliprinzip, angewandt auf das einzelne He-Atom), so darf man nur die Elektronen 1 mit 3 sowie 2 mit 4 vertauschen. Gegenüber jeder dieser Vertauschungen müssen die auserwählten Eigenfunktionen antisymmetrisch sein. Bei Vertauschung beider Paare muß sie sich wieder (ohne Vorzeichenwechsel) reproduzieren. Die Eigenfunktionen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gehen nun bei den genannten Vertauschungen über in

	1 mit 3	2 mit 4	1 mit 3 und 2 mit 4
$\alpha \rightarrow$	$+\alpha$	$+\alpha$	$+\alpha$
$\beta \rightarrow$	$-\beta$	$-\beta$	$+\beta$
$\gamma \rightarrow$	$-\delta$	$+\delta$	$-\gamma$
$\delta \rightarrow$	$-\gamma$	$+\gamma$	$-\delta$

mit einem Elektron, bei dem Lösungen von der Form $\varphi + \psi$ und $\varphi - \psi$ auftreten, welche miteinander kombinieren.

[1] Diese Formulierung des Pauliprinzips ist nicht ganz richtig. Aber eine wirklich allgemeine Fassung desselben ist bis jetzt nicht bekannt. Wir verweisen auf die Arbeit von W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927, sowie besonders auf bald erscheinende Überlegungen von F. Hund.

Wir sehen also, daß bei He einzig die Lösung β den Forderungen genügt. Zu ihr aber gehört der höhere Eigenwert. Wenn wir die Verhältnisse beim Wasserstoff hier übertragen, so haben wir für die Abhängigkeit der Wechselwirkung von R die obere Kurve E_β von Fig. 1, welche stets Abstoßung ergibt, anzunehmen. Nähere Diskussion zeigt, daß sie ungefähr die richtige Größe des gaskinetischen He-Radius liefert. Die außerordentliche Einschränkung, die wir hier beim He finden, hat ihren Grund ersichtlich darin, daß 2 He-Atome (und dasselbe gilt für alle Edelgase) sich hinsichtlich ihres Dralls nicht unterscheiden können — im Gegensatz zum Wasserstoff (und allen Atomen mit unabgeschlossenen Schalen) —, wodurch 2 He-Atomen nur eine einzige Verhaltungsweise möglich ist.

3. Wir wollen jetzt noch zeigen, welche von den so ausgeschiedenen Lösungen eine Molekülbildung gestatten. Folgende Charakterisierung eines Moleküls scheint für eine weite Klasse von Fällen das Richtige zu treffen[1]: Die Konfiguration derjenigen Elektronen, welche an der Bindung der Molekel beteiligt sind, soll adiabatisch (d. h. ohne Quantensprünge) in eine nach dem Pauliprinzip erlaubte Konfiguration eines Atoms überführbar sein.

Man sieht sofort, die Lösung α von Wasserstoff ist in diesem Sinne einer Molekülbildung fähig[2]: Durch adiabatisches Zusammenrücken der Kerne würde der Grundzustand eines He-Atoms ($1\,^1S$) resultieren. Tatsächlich zeigt E_α (Fig. 1) starke Anziehung, — die Gleichgewichtslage entspricht dem normalen Zustand der H_2-Molekel.

Die Lösung β von Wasserstoff tritt, wie wir sehen, ein, wenn die beiden Elektronen gleichen Drall haben. Bei der Überführung in einen He-artigen Zustand würden zwei äquivalente Bahnen mit gleichem Drall resultieren. Diese sind aber ausgeschlossen. [Es wäre dies der tiefste Zustand des Triplettsystems ($1\,^3S$), der nicht vorhanden ist, und der bei der Auffindung des Pauliprinzips eine so große Rolle gespielt hat.] β kann also nicht zur Molekülbildung führen — und sozusagen als die Wächter des Pauliverbots sehen wir eine beträchtliche Abstoßung jede Annäherung verhüten.

Die Lösungen α, β, γ, δ bei He können sämtlich keine Molekülbildung bewirken, denn es würden dann vier Elektronen in einer K-Schale

[1] Wir lehnen uns dabei an die Überlegungen von H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926, sowie F. Hund, l. c., an.

[2] Sie muß natürlich nicht zur Molekülbildung führen. Wann das eintritt, hängt von den Anfangsbedingungen ab.

sich befinden, das aber ist ausgeschlossen. Wohl aber wäre es durchaus möglich, mit angeregten He-Atomen eine existenzfähige Schale zu bilden, bei diesen wären mehrere gegenseitige Verhaltungsweisen je nach dem vorliegenden Drall durchaus gegeben, und in diesem Sinne wird man das Vorhandensein sehr unstabiler He_2-Moleküle u. a. zu verstehen haben.

4. Die Überlegungen des vorigen Abschnittes werden unvollkommen erscheinen, solange nicht gezeigt ist, daß die Anziehungskräfte, welche zur homöopolaren Molekülbildung führen, erlöschen, sobald die vorhandene chemische Valenz abgesättigt ist.

Man überlegt sich leicht, daß zwischen zwei Systemen, die sich hinsichtlich ihres Elektronendralls nur in einer einzigen Weise relativ zueinander einstellen können (wie wir z. B. bei He sahen), nur eine Eigenschwingung vom Typ β bestehen kann, welche einen Knoten hat, und man wird demzufolge wie bei He hier stets Abstoßung erwarten. Dieser Fall tritt ersichtlich immer dann bereits ein, wenn wenigstens eines der Systeme eine abgeschlossene Schalenkonfiguration hat, also z. B. bei $H_2 + H$, $He + H$, $H_2 + H_2$ usw. Die Unmöglichkeit, H_3-, H_4-, HeH-Moleküle aus den unangeregten Atomen zu bilden, geht im übrigen bereits aus der Platzbeschränkung in der K-Schale hervor.

§ 5. Wasserstoff und Ionenbildung. Unsere Überlegungen im ersten Paragraphen können insofern nicht vollständig sein, als der Möglichkeit der Ionenbildung nicht Rechnung getragen wurde. Wir hatten dort in unseren Ansätzen den Ausgang genommen von den Funktionen (3):

$$\psi_1 \varphi_2 \text{ bzw. } \psi_2 \varphi_1,$$

welche für jeden Kern je ein Elektron vorsehen, — entsprechend unserer Fragestellung nach der Wechselwirkung neutraler Atome.

Wenn wir uns jetzt für die Wechselwirkung zweier H-Ionen (H^+ und H^-) interessieren, werden wir die Konfigurationen zweier Elektronen am gleichen Kern:

$$\psi_1 \psi_2 \text{ bzw. } \varphi_1 \varphi_2, \tag{21}$$

zu berücksichtigen haben, die wir bisher nicht beachteten. — Man könnte meinen, daß diese Vernachlässigung zu Unrecht geschah, da die Eigenfunktionen (21) zum gleichen Eigenwert gehören, wie die von uns bisher allein benutzten (3), daß wir also von einer vierfachen Entartung auszugehen hätten.

Das ist indes nicht richtig: Auch für weit getrennte Ionen sind die sehr beträchtlichen Störungen der beiden Elektronen untereinander von vornherein mit zu berücksichtigen, wenn beide Elektronen am gleichen

Kerne sich befinden (analog den Störungen im He-Atom!). Wir erhalten für getrennte Ionen statt der $2E_0$ (— 27 Volt) der neutralen Atome eine um die Ionisierungsarbeit (13,5 Volt) höhere Energie (korrigiert um den Betrag der Elektronenaffinität, der aber nur sehr geringfügig ist. Als Eigenfunktionen sind dementsprechend sogleich statt (21) He-artig gestörte Funktionen zu benutzen:

$$\psi_{12} \text{ bzw. } \varphi_{12},$$

welche jedenfalls in 1 und 2 symmetrisch sind und sich nur der Lage im q-Raum, nicht der Gestalt nach unterscheiden.

Berücksichtigen wir jetzt die Störung des He-artigen Ions H^- durch das H^+, so erhalten wir wegen des Symmetriecharakters der Wellengleichung (1) in üblicher Weise als Eigenfunktionen nullter Ordnung (ohne Normierung):

$$\left.\begin{aligned} \alpha^* &= \psi_{12} + \varphi_{12}, \\ \beta^* &= \psi_{12} - \varphi_{12}. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Bei gegenseitiger Annäherung der beiden Ionen werden die zugehörigen Eigenwerte E_α^* und E_β^* zunächst abnehmen, ungefähr wie das Ionenpotential $-\frac{\varepsilon^2}{R}$ (Fig. 2). Hierbei wird E_α^*, als zum knotenlosen α^* gehörig, stets tiefer als E_β^* sein. Der Unterschied $E_\beta^* - E_\alpha^*$ ist proportional der Frequenz des Austauschs der Ionenladungen.

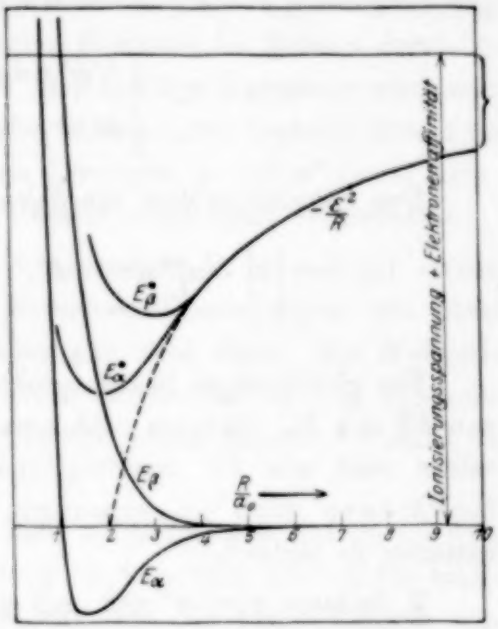


Fig. 2. Ionenpotential (E_α^*, E_β^*), verglichen mit dem Potential neutraler Atome (E_α, E_β).

Solange die Eigenwerte E_α^* und E_β^* nicht in die Nähe unserer Energiekurven von § 2 (sie sind in Fig. 2 noch einmal eingezeichnet[1]) kommen, sind die Rechnungen des § 1 als Störungen des Eigenwertes $2E_0 = -27$ Volt aufzufassen und nicht zu beanstanden. Etwas Neues tritt aber ein, wenn die neuen Kurven den alten sehr nahe kommen. Für diese Werte von R wird der

[1] Auf Grund der nachfolgenden Überlegungen ziehen wir die hier angegebene Zuordnung der Terme der von F. Hund, l. c., Fig. 12, vorgeschlagenen vor, denn aus den Überlegungen des § 4 geht hervor, daß durchaus nicht alle Zustände des 2-H-Problems in Zustände der H_2-Molekel, geschweige des He übergehen.

betreffende Eigenwert mehrfach, man hat Entartung, die „richtigen" Eigenfunktionen nullter Ordnung werden dann gewisse Linearkombinationen der Eigenfunktionen vor dem Schnittpunkt, welche sich durch ein Säkularproblem ergeben. Die Rechnungen des § 1 wären also zu beanstanden, wenn sich bei dieser Gelegenheit andere Linearkombinationen ergeben würden, als die dort benutzten. Das wollen wir jetzt prüfen.

1. Zuerst werden E_α^* und eventuell auch E_β^* die obere der beiden Energiekurven E_β schneiden. Da α^* und β^* symmetrisch, dagegen β antisymmetrisch in 1 und 2 ist, welche Symmetrieverhältnisse auch bei beliebig großer Störung wegen der Symmetrie der Differentialgleichung in 1 und 2 nicht verlorengeht, so verschwinden die Matrizenelemente der „Störungsenergie" [1] H, die in den Säkularproblemen auftreten:

$$\int H \alpha^* \beta \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 0,$$
$$\int H \beta^* \beta \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 0.$$

Das Säkularproblem am Schnittpunkt von E_α^* mit E_β lautet also:

$$\begin{vmatrix} \int H \alpha^{*2} \, d\tau - E & 0 \\ 0 & \int H \beta^2 \, d\tau - E \end{vmatrix} = 0.$$

Ein gleichartiges Säkularproblem erhält man für den Schnittpunkt von E_β^* mit E_β. Hieraus geht hervor, daß die säkularen Eigenwerte dieselben sind wie die ursprünglichen, und weiterhin, daß die Eigenfunktionen sich unvermengt durchdringen, ohne Linearkombinationen zu bilden [2].

2. Sodann wird α^* sich mit α auseinanderzusetzen haben. Würde man nur das Ionenpotential $-\frac{\varepsilon^2}{R}$ berücksichtigen, so würde E_α^* die Nullachse bei $R = 2a_0$ schneiden (Fig. 2, punktierte Kurve). In diesem Bereich befindet man sich aber bereits merklich im Innern der Ladungswolke (sie ist für H^- wesentlich ausgedehnter als für H), und demzufolge wird dort allmählich die Ionenanziehung aufhören und einer Abstoßung

[1] Über diese Funktion H siehe das in § 3 Gesagte.

[2] Physikalischer kann man diese Unvermengbarkeit von β mit α^* und β^* voraussehen, da β gleichgerichteten Drall, α^* und β^* (nämlich symmetrische He-Grundzustand-Konfiguration!) ungleichen Drall haben; wenn zwischen zwei Atomen die Konfiguration β besteht, kann also nicht zugleich α^* oder β^* sein. Eine Linearkombination von β mit α^* oder β^* wäre ganz unverständlich.

Platz machen[1]. Man überlegt sich leicht, daß auch bei Berücksichtigung der Austauschglieder die beiden Kurven E_a^* und E_a in der Gegend des Minimums von E_a sich noch fernbleiben (Fig. 2, die ausgezogene Kurve E_a^* ist nur ganz qualitativ). Die Linearkombination von α mit α^* wird demgemäß in der Gegend von $R = 2a_0$ noch schwach sein — man kann sie als Störung der Eigenfunktion α auffassen. Es wird deshalb berechtigt sein, E_a ohne Berücksichtigung der Linearkombination mit E_a^* zu berechnen, und gerade dadurch wird das Molekül als „vorwiegend homöopolar" charakterisiert. E_a^* hat seinerseits irgendwo ebenfalls ein Minimum; an dieser Stelle wäre also Platz für eine polare Molekel. Insofern aber dieses Minimum kein absolutes Minimum ist, und insofern es auf adiabatischem[2] Wege in das uns bekannte absolute Minimum übergehen kann, wird man mit Recht sagen, daß die polare Molekülbildung nicht die stabile Konfiguration der beiden H-Atome im Molekül darstellt. Bei einer Trennung der Molekel ohne gleichzeitige Anregung wird man daher mit größerer Wahrscheinlichkeit erwarten, zwei neutrale Atome zu finden. In welcher Weise die beiden Lösungen α und α^* linear kombinieren, läßt sich ohne eingehendere Untersuchung nicht voraussehen.

Die Lösung β^* schließlich (antisymmetrisch in ψ und φ) würde ungestört die Lösung α auf Grund derselben Überlegungen wie oben durchsetzen. Vermutlich kommt es aber gar nicht dazu. Zur Molekülbildung kommt β^* wegen ihrer Nichtüberführbarkeit in eine He-Konfiguration — sie hat zwischen den Kernen einen Knoten — nicht in Betracht.

Wir möchten glauben, daß die hier aufgefundenen Kategorien von Entartungen und Symmetrieverhältnissen typisch sein dürften für einen großen Bezirk der Tatsachen, welche mit den Wechselwirkungen von Atomsystemen untereinander, vor allem mit den Diskontinuitäten ihrer chemischen Verhaltungsweisen im Zusammenhang stehen[3].

---

[1] Das Vorhandensein einer Ionenabstoßung für kleinere Entfernungen (bei Zugrundelegung der quantenmechanischen Ladungsverteilung) haben unabhängig bereits L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927, und A. Unsöld, ZS. f. Phys. (im Druck), bemerkt.

[2] Das Wort „adiabatisch" ist hier nicht ganz am Platze, da die Überführung durch einen Punkt der Entartung hindurchgeht.

[3] Man wird sich überlegen, ob das Austauschphänomen, welches für die Wechselwirkung von Atomen so maßgebend ist, sich noch in anderen Gebieten der Physik bemerkbar macht. Wir möchten hier auf zweierlei hinweisen. Bei den Stoßprozessen bringt der Austausch von Stoß- und Atomelektron die Möglichkeit mit sich, auch Quantensprünge zwischen optisch nicht kombinierenden Term-

Herrn Prof. Schrödinger möchten wir von Herzen danken für das liebenswürdige, fördernde Interesse, mit welchem er unsere Arbeit begleitet hat. Dem International Education Board danken wir, daß er es uns ermöglicht hat, hier in Zürich zu arbeiten.

Zürich, Physikal. Institut der Universität, Juni 1927.

---

systemen anzuregen (z. B. $1^1S - 2^3S$ bei He). Nach der Bornschen Theorie sind solche Übergänge nur auf Grund der minimalen magnetischen Wechselwirkung möglich. Bei der Deutung des Kraftgesetzes der Atomkerne, welches sich in den Streuversuchen mit α- oder H-Teilchen bemerkbar macht, wird man als einen wesentlichen Einfluß den Austausch mit Kernbausteinen zu berücksichtigen haben.

Zur Quantenmechanik der Gasentartung.

Von **P. Jordan**, z. Z. in Kopenhagen.

(Eingegangen am 7. Juli 1927.)

Von Dirac[1] ist kürzlich gezeigt worden, wie der Einsteinsche Gedanke, das ideale materielle Gas analog zum Lichtquantengas darzustellen durch gequantelte Wellen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume, quantenmechanisch exakt durchgeführt und mit der früher von Dirac[2] gegebenen, an die Schrödingersche Methode anknüpfenden Darstellung (durch Eigenfunktionen in einem abstrakten Raume von zahllosen Dimensionen) in Verbindung gebracht werden kann. In dieser Arbeit wird eine entsprechende Theorie für das ideale Fermische statt Einsteinsche Gas entwickelt.

§ 1. Quantelung der Schrödingerschen Gleichung. Die Absicht dieser Arbeit ist in der obigen Zusammenfassung bezeichnet worden. Wir wollen anknüpfen an die Betrachtungen in § 3 der erstgenannten Diracschen Arbeit. Wir nehmen mit Dirac an, daß die dort betrachteten Größen $\frac{\omega h}{2\pi i} b_r^*$, b_r kanonisch konjugiert seien, oder, anders ausgedrückt, daß

$$\left.\begin{aligned} q_r &= \tfrac{1}{2}(b_r + b_r^*), \\ p_r &= \frac{\omega h}{2\pi i}(b_r - b_r^*) \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

gesetzt werden kann, wo die reellen Größen q_r, p_r konjugiert sind. Dabei ist ω eine (reelle) konstante c-Zahl, die bei Dirac gleich 1 genommen ist; hier wollen wir ihren Wert zunächst noch offen lassen. Wir wollen ferner mit Dirac annehmen, daß b_r, b_r^* darzustellen seien durch zwei konjugierte Größen Θ_r, N_r in der Form

$$b_r = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r^{\frac{1}{2}}, \quad b_r^* = N_r^{\frac{1}{2}} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} \tag{2}$$

Nach kürzlich gemachten Feststellungen[3] muß nicht notwendig

$$p_r q_r - q_r p_r = \frac{h}{2\pi i} \tag{3}$$

sein; wir haben deshalb auch eine weitgehende Freiheit in der Wahl der Eigenwerte von Θ_r, N_r.

Annahme A. Die Eigenwerte sind

$$N_r' = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots; \quad 0 \leqq \Theta_r' < h. \tag{4}$$

---

[1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

[2] P. A. M. Dirac, ebenda **112**, 661, 1926.

[3] P. Jordan, Über eine neue Begründung der Quantenmechanik II. ZS. f. Phys. (im Erscheinen). Im folgenden als „II“ bezeichnet.

Dann folgt nach II, daß notwendig

$$N_r e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_r} - e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_r} N_r = e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_r}, \tag{5}$$

und daß mit

$$\omega = 1 \tag{6}$$

auch (3) erfüllt ist. Wir haben hier den von Dirac betrachteten Fall der Bose-Einsteinschen Statistik.

Annahme B. Die Eigenwerte sind

$$N_r' = 0,\ 1; \quad \Theta_r' = \pm\frac{h}{4}. \tag{7}$$

Setzen wir dann

$$\xi_r = 2N_r - 1; \quad \eta_r = \frac{4}{h}\Theta_r; \quad \zeta_r = i\xi_r\eta_r, \tag{8}$$

so können alle aus Θ_r, N_r durch Multiplikationen und Additionen herstellbaren Größen β_r in die Form

$$\beta_r = a_0 + a_1\xi_r + a_2\eta_r + a_3\zeta_r \tag{9}$$

mit reellen c-Zahlen $a_0, \ldots, a_3$ gebracht werden.

Die Größen

$$k_1 = i\xi_r, \quad k_2 = i\eta_r, \quad k_3 = i\zeta_r \tag{10}$$

verhalten sich in ihrer Multiplikation wie Quaternionen.

In (2) haben wir wegen $0^2 = 0$, $1^2 = 1$ jetzt einfach N für $N^{\frac{1}{2}}$ zu schreiben:

$$\left.\begin{aligned} b_r &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\omega_r} N_r, \\ b_r^* &= N_r e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_r}. \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

Für die Exponentialfunktion ergibt sich mit (7), (8), (10):

$$e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_r} = \cos\frac{\pi}{2} + k_2 \sin\frac{\pi}{2} = k_2, \tag{11}$$

und wir erhalten endlich

$$\left.\begin{aligned} b_r &= -k_2 N_r = -i\eta_r N_r = -i\frac{4}{h}\Theta_r N_r = -\frac{ik_3 + k_2}{2}, \\ b_r^* &= N_r k_2 = iN_r\eta_r = i\frac{4}{h}N_r\Theta_r = -\frac{ik_3 - k_2}{2} \end{aligned}\right\} \tag{2''}$$

und

$$\left.\begin{aligned} q_r &= \zeta_r, \\ p_r &= \frac{\omega h}{2\pi}\eta_r; \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

diese Gleichungen zeigen, daß q_r, p_r wirklich konjugiert werden, wenn wir diesmal

$$\omega = \pi \tag{13}$$

setzen.

Mit Dirac bilden wir nun die Hamiltonfunktion

$$F = \sum_{rs} b_r^* H_{rs} b_s; \tag{14}$$

die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe, wie in der Diracschen Gleichung (11). Für den Fall B erhalten wir aus (14):

$$F = \frac{16}{h^2} \sum_{rs} H_{rs} \cdot N_r \Theta_r \Theta_s N_s. \tag{15}$$

Wir bilden ferner eine Wellengleichung

$$\left\{F + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right\} \psi(N_1', N_2', \ldots) = 0. \tag{16}$$

Die Bedeutung der Operatoren N_r, Θ_r wird dabei nach II bestimmt durch die Matrizen

$$\left.\begin{aligned} \xi_r &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \eta_r = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \\ N_r &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Theta_r = \frac{h}{4}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Also erhalten wir (16) symbolisch in der Form

$$\left\{\sum_{rs} H_{rs} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_s \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_s + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right\} \psi = 0. \tag{18}$$

Wir wollen nun andererseits das betrachtete Fermigas beschreiben durch Eigenfunktionen der von Dirac[1] und Heisenberg[2] angegebenen Art. Für diese besteht nach Dirac eine Schrödingergleichung

$$\sum_{s_1, s_2, \ldots} H_A(r_1, r_2, \ldots; s_1, s_2, \ldots)\, \varphi(s_1, s_2, \ldots) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(r_1, r_2, \ldots) = 0 \tag{19}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} &\sum_m \sum_{s_m \neq r_m} H_{r_m s_m} \varphi(r_1, r_2, \ldots, r_{m-1}, s_m, r_{m+1}, \ldots) \\ &+ \sum_n H_{r_n r_n} \varphi(r_1, r_2, \ldots) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(r_1, r_2, \ldots) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Dies sind die Gleichungen (14), (15) in § 3 der früher genannten Diracschen Arbeit[3]. Wir haben hier nur den Buchstaben φ an Stelle von b bei Dirac gebraucht; im übrigen haben alle Zeichen die von Dirac erläuterte Bedeutung. Die Funktionen φ sollen antisymmetrisch sein; also sind in $\varphi(s_1, s_2, \ldots)$ alle s voneinander verschieden. Wir ordnen den Zahlen, deren jede die Werte 1, 2, 3, ... annehmen kann, andere

[1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.
[2] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.
[3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

Zahlen N_1', N_2', N_3', ... zu, derart, daß N_k' gleich 0 ist, wenn keine Zahl s_j gleich k ist, und daß N_k' gleich 1 ist, wenn es ein $s_j = k$ gibt. Dann behaupten wir, daß

$$\pm \varphi(s_1, s_2, \ldots) = \psi(N_1', N_2', \ldots) \tag{21}$$

wird, wo ψ die durch (16) bestimmte Funktion ist. Dieser Satz ist in der Fermi-Diracschen Gastheorie das Analogon des in § 3 der Diracschen Arbeit bewiesenen Satzes der Bose-Einsteinschen Theorie.

Wir wollen diejenige Funktion von $N_1', N_2', \ldots$, die mit $\pm \varphi(s_1, s_2, \ldots)$ übereinstimmt — von der wir also beweisen wollen, daß sie $\psi(N_1', N_2', \ldots)$ ist —, zunächst mit $\varphi(N_1', N_2', \ldots)$ bezeichnen. Das Glied $\pm H_{r_m s_m}$ $\varphi(r_1, r_2, \ldots, r_{m-1}, s_m r_{m+1}, \ldots)$ in (20) wird dann wie bei Dirac gleich

$$H_{rs} \cdot \varphi(N_1', N_2', \ldots, N_r' - 1, N_s' + 1, \ldots), \tag{22}$$

wenn wir kurz r, s statt r_m, s_m schreiben. Dabei ist notwendig $N_r' = 1$, $N_s' = 0$. Die Summation $\sum_m \sum_{s_m \neq r_m}$ bedeutet also: wir sollen den Ausdruck (22) bei festem r summieren über alle diejenigen von r verschiedenen Werte von s, bei denen gerade $N_s' = 0$ ist. Diese Summe soll noch summiert werden über alle Werte von r, bei denen gerade $N' = 1$ ist. Wir sehen nun, daß diese Summe symbolisch geschrieben werden kann als

$$\sum_{r \neq s} H_{rs} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_s \varphi(N_1', N_2', \ldots). \tag{23}$$

Ferner sieht man, daß die Summe $\pm \sum_n H_{r_n r_n} \varphi(r_1, r_2, \ldots)$ in (20) auszudrücken ist als

$$\sum_r H_{rr} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_r \varphi(N_1', N_2', \ldots) = \sum_r H_{rr} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_r \varphi(N_1', N_2', \ldots). \tag{24}$$

Diese Feststellungen erweisen aber bereits die Äquivalenz der Gleichungen (18) und (20) bzw. die Übereinstimmung der Funktionen $\varphi(N')$ und $\psi(N')$. Denn (18) kann auch in der Form

$$\left\{ \sum_{rs} H_{rs} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_s + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0 \tag{25}$$

geschrieben werden.

§ 2. Dichteschwankungen des idealen Gases. Wir wollen unsere Methode anwenden zu einer Untersuchung der Schwankungseigenschaften des Pauli-Fermischen Gases. Der Einfachheit halber wollen wir ein eindimensionales Gas betrachten und den Gasatomen überdies die Ruhmasse Null zuschreiben. Wenn wir endlich noch die „Lichtgeschwindigkeit“ gleich 1 wählen, so haben wir ein System, welches

sich von der früher bezüglich ihrer Schwankungseigenschaften untersuchten schwingenden Saite[1] nur durch die Gültigkeit der Paulischen statt der Boseschen Statistik unterscheidet. Wir wollen hier sowohl für das Bosesche als auch für das Paulische System die Schwankungen berechnen, indem wir einen Weg einschlagen, der von dem damals benutzten etwas verschieden ist. Die damalige Methode, die natürlich im Boseschen Falle mit der jetzt zu gebrauchenden mathematisch äquivalent ist, gestattet nämlich keine unmittelbare Übertragung auf den Paulischen Fall.

Nach (2), § 2 ist in beiden Fällen

$$b_r^* b_r = N_r. \tag{1}$$

Wir stellen nun die Auslenkung $u(x,t)$ der Saite mit der Länge l dar als

$$u(x,t) = \sum_{r=1}^{\infty} b_r \sin r\frac{\pi}{l}x. \tag{2}$$

Dann wird also (l, x sind c-Zahlen)

$$\frac{2}{l}\int_0^l u^* u\, dx = \sum_{r=1}^{\infty} N_r \tag{3}$$

gleich der Gesamtzahl der Teilchen auf der Saite; folglich werden wir

$$N(x_1, x_2) = \frac{2}{l}\int_{x_1}^{x_2} u^* u\,.\,dx \tag{4}$$

deuten als Teilchenzahl innerhalb der Strecke (x_1, x_2). Die Anzahl $N(0,a)$ werden wir kurz mit N bezeichnen; und wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= N(0,a) - \overline{N(0,a)} = N - \overline{N} \\ &= \frac{2}{l}\int_0^a \sum_{\substack{r,s=1 \\ r\neq s}}^{\infty} b_r^* b_s \sin r\frac{\pi}{l}x\,.\,\sin s\frac{\pi}{l}x\,.\,dx \\ &= \frac{1}{l}\sum_{\substack{r,s=1 \\ r\neq s}}^{\infty} b_r^* b_s K_{rs} = \frac{1}{l}\sum_{\substack{r,s=1 \\ r\neq s}}^{\infty} b_s b_r^* K_{rs}; \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} K_{rs} &= \frac{\sin(r-s)\frac{\pi}{l}a}{(r-s)\frac{\pi}{l}} - \frac{\sin(r+s)\frac{\pi}{l}a}{(r+s)\frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin(\omega_r-\omega_s)a}{\omega_r-\omega_s} - \frac{\sin(\omega_r+\omega_s)a}{\omega_r+\omega_s}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1925.

Weiter ergibt sich:

$$\mathcal{A}^2 = \frac{1}{l^2} \sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^{\infty} \sum_{\substack{\varrho,\sigma=1 \\ \varrho \neq \sigma}}^{\infty} b_r^* b_s b_\sigma b_\varrho^* K_{rs} K_{\varrho\sigma}, \tag{7}$$

und der Mittelwert wird

$$\overline{\mathcal{A}^2} = \frac{1}{l^2} \sum_{\substack{r,s=1 \\ r \neq s}}^{\infty} \{\overline{b_r^* b_s^2 b_r^*} + \overline{b_r^* b_s b_r b_s^*}\} K_{rs}^2. \tag{8}$$

Bei großer Saitenlänge l kann man die Summen durch Integrale ersetzen:

$$\overline{\mathcal{A}^2} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_r d\omega_s \{\overline{b_r^* b_s^2 b_r^*} + \overline{b_r^* b_s b_r b_s^*}\} K_{rs}^2. \tag{9}$$

Hierauf haben wir, indem wir auch a als groß annehmen, die Formel

$$\lim_{a \to \infty} \frac{1}{a} \int_{-\Omega}^{\Omega'} \frac{\sin^2 \omega a}{\omega^2} f(\omega) d\omega = \pi f(0) \text{ für } \Omega, \Omega' > 0 \tag{10}$$

anzuwenden. Es ergibt sich

$$\overline{\mathcal{A}^2} = \frac{2a}{\pi} \int_0^\infty d\omega_r . \overline{b_r^* b_r^2 b_r^*}. \tag{11}$$

Zur Auswertung dieser Formel dienen

a) im Boseschen Falle die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} b_r &= e^{-\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} N_r^{\frac{1}{2}} = (1 + N_r)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \Theta_r}, \\ b_r^* &= N_r^{\frac{1}{2}} e^{\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} = e^{\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} (1 + N_r)^{\frac{1}{2}}; \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

b) im Paulischen Falle die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} b_r &= e^{-\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} N_r^{\frac{1}{2}} = (1 - N_r)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \Theta_r}, \\ b_r^* &= N_r^{\frac{1}{2}} e^{\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} = e^{\frac{2\pi i}{h} \Theta_r} (1 - N_r)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

die aus § 1 dieser Arbeit folgen: man hat nur zu beachten, daß $N_r^2 = N_r$, $(1 - N_r)^2 = 1 - N_r$, oder

$$N_r^{\frac{1}{2}} = N_r, \quad (1 - N_r)^{\frac{1}{2}} = 1 - N_r \tag{14}$$

ist. Legt man weniger Wert auf die Hervorhebung der Analogie zu (12), so kann man statt (13) auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} b_r &= -i\frac{4}{h}\Theta_r N_r = -i\frac{4}{h}(1-N_r)\Theta_r, \\ b_r^* &= i\frac{4}{h}N_r\Theta_r = i\frac{4}{h}\Theta_r(1-N_r);\ \ \mathfrak{P}_r^2 = \frac{h^2}{16}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Anwendung der Formeln (12), (13) liefert für den Integranden in (11):

a) bei Bosescher Statistik

$$b_r^* b_r^2 b_r^* = N_r(1+N_r); \tag{16}$$

b) bei Paulischer Statistik

$$b_r^* b_r^2 b_r^* = N_r(1-N_r). \tag{17}$$

Die Formel (16) ist aber in der Tat nur ein anderer Ausdruck der bekannten Einsteinschen Schwankungsformel bei Bosescher Statistik. In (17) andererseits haben wir die entsprechende Formel der Fermi-Diracschen Statistik erhalten — übereinstimmend mit einem Ergebnis, das von Pauli[1] auf thermodynamisch-statistischem Wege abgeleitet wurde.

§ 3. Schlußbemerkungen. Die Überlegungen von § 1, 2 bezogen sich auf das ideale Gas ohne Wechselwirkung zwischen den Gasatomen. Will man mit der von Dirac bzw. § 1, 2 entwickelten Methode auch eine Wechselwirkung der Teilchen beschreiben, so muß man die Funktion F in der Wellengleichung (16), § 1, in der die b_r^*, b_r quadratisch auftraten — entsprechend linearen Bewegungsgleichungen —, durch eine allgemeinere Funktion ersetzen; ich hoffe bald darauf zurückzukommen. Die bisherigen Überlegungen geben aber bereits die Gewißheit, daß die Wahrscheinlichkeitsgesetze aller stoßartigen Wechselwirkungen im Pauli-Fermischen Gase durch unsere Methode richtig geliefert werden. Denn diese Wahrscheinlichkeitsgesetze, deren Gestalt bereits aus thermodynamisch-statistischen Betrachtungen abgeleitet werden konnte[2], unterscheiden sich von den entsprechenden Wahrscheinlichkeitsgesetzen beim Bose-Einsteinschen Gase durch das Auftreten von Faktoren $1-N_r$ an Stelle von $1+N_r$. Derselbe Unterschied tritt auch in den Gleichungen (16), (17), § 2, zutage; sein Ursprung liegt nach unserer Theorie in dem entsprechenden Unterschied zwischen den Grundgleichungen (12) und (13), § 2, der Boseschen und der Paulischen Systeme.

---

[1] W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

[2] P. Jordan, ebenda **41**, 711, 1927; L. S. Ornstein und H. A. Kramers, ebenda **42**, 481, 1927.

Die erzielten Ergebnisse lassen es kaum noch als zweifelhaft erscheinen, daß — trotz der Gültigkeit der Paulischen statt der Boseschen Statistik für Elektronen — eine quantenmechanische Wellentheorie der Materie durchgeführt werden kann, bei der die Elektronen durch gequantelte Wellen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume dargestellt werden, und daß die naturgemäße Formulierung der quantentheoretischen Elektronentheorie derart zu gewinnen sein wird, daß Licht und Materie gleichzeitig als wechselwirkende Wellen im dreidimensionalen Raume aufgefaßt werden[1]. Die Grundtatsache der Elektronentheorie, die Existenz diskreter elektrischer Teilchen, erweist sich dabei als eine charakteristische Quantenerscheinung, nämlich als gleichbedeutend damit, daß die Materiewellen nur in diskreten Quantenzuständen auftreten. Die von Dirac und Heisenberg konstruierten Schrödingerschen Eigenfunktionen der materiellen Teilchen spielen im Rahmen dieses Bildes eine Rolle, durch die sie in keinerlei Hinsicht als ein Analogon der elektromagnetischen Wellen erscheinen. Vielmehr erweisen sie sich als ein Spezialfall der allgemeinen Wahrscheinlichkeitsamplituden, welche als mathematisches Hilfsmittel zur Beschreibung des statistischen Verhaltens der gequantelten Licht- und Materieschwingungen zu benutzen sind.

Herrn Professor Bohr bin ich herzlich dankbar für anregende Unterhaltungen über Probleme der Quantentheorie. Dem International Education Board habe ich zu danken für die Ermöglichung eines Aufenthalts in Kopenhagen.

[1] Die Überzeugung, daß in solcher Weise eine Theorie der Systeme mit mehreren gleichartigen materiellen Korpuskeln durch eine Quantelung der Schrödingerschen Gleichung zu entwickeln sei, ist vom Verfasser bereits unmittelbar nach Erscheinen der ersten Schrödingerschen Untersuchung geäußert worden. Es schien jedoch damals die Paulische Äquivalenzregel ein ernstes Hindernis für diese Auffassung zu bilden.

Quantitative Untersuchungen an Absorptionslinien im Sonnenspektrum.

Von **H. von Klüber** in Potsdam.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1927.)

In immer steigendem Maße macht sich in der Astrophysik das Bedürfnis geltend, quantitative numerische Angaben über die Absorptionsgrößen der einzelnen Spektrallinien in den Spektren der Himmelskörper, über ihre Verbreiterung, wie sie z. B. in überraschendem Maße in den Spektren der Sonnenflecken auftritt, und über ihr allgemeines Verhalten zu besitzen. Für die zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre, die derartiger Angaben bedurften, konnten solche Daten fast ausschließlich nur auf dem Wege der visuellen Schätzung gewonnen werden. Solche sind erst neuerdings für das Sonnenspektrum von C. E. Moore und H. N. Russell gegeben worden[1]. Auf der anderen Seite hat die Physik schon längst Methoden entwickelt und sich ihrer auch vielfach bedient, um Absorptionswerte und die Intensitätsverteilung innerhalb einzelner Spektrallinien quantitativ mit dem Photometer zu bestimmen[2].

Im nachstehenden werden die Ergebnisse eines vorläufigen Versuches mitgeteilt, derartige quantitative Intensitätsmessungen auch an Absorptionslinien im Sonnenspektrum durchzuführen. Dabei beansprucht das Dargestellte zunächst noch nichts anderes zu sein, als eine erste, orientierende Vorarbeit auf diesem Gebiet. Die experimentellen Bedingungen sind hier ungleich schwieriger, als sie dem Physiker im Laboratorium entgegentreten. Im besonderen ist weder eine Beeinflussung der Lichtquelle möglich, noch sind sichere Daten über deren sehr komplizierte Struktur verfügbar. Bei dieser im Wesen der Aufgabe liegenden Komplikation muß trotzdem die Gewinnung quantitativer, genauerer Daten als sie die bloße Schätzung gestattet, irgendwie angestrebt werden. Sollte sich der hier eingeschlagene Weg als gangbar erweisen, so wird sich eine systematische Untersuchung des Sonnenspektrums, im besonderen auch sein Verhalten vom Rande zur Mitte der Scheibe, des Sonnenfleckenspektrums

---

[1] C. E. Moore und H. N. Russell, Astrophys. Journ. **63**, Nr. 1, 1926.

[2] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 377, 1911; **42**, 1, 1913. C. Füchtbauer und W. Hofmann, ebenda **43**, 96, 1914. C. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921. C. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922. J. Holtsmark und B. Trumpy, ZS. f. Phys. **31**, 803, 1925. B. Trumpy, ebenda **34**, 715, 1925. R. Minkowski, ebenda **36**, 839, 1926. B. Trumpy, ebenda **40**, 594, 1927.

und vielleicht im Anschluß daran der Sternspektren in absehbarer Zeit als eine notwendige Forderung herausstellen. Für Sternspektren ist diese Arbeit schon von anderer Seite her in Angriff genommen worden[1]. Dabei wird zunächst noch offen bleiben müssen, inwieweit den gemessenen Größen eine treffende physikalische Deutung beigelegt werden kann.

Im nachfolgenden soll zunächst eine zusammenfassende Darstellung der für die Theorie der Absorptionslinien in Frage kommenden theoretischen Erwägungen und Formeln gegeben werden, die in erster Linie dem Astronomen einen Überblick zu geben bestimmt ist. Daß für die Struktur der Sonnenlinien außerdem auch Streuung eine wichtige Rolle spielt, haben Schwarzschild[2] und neuerdings in einem noch unveröffentlichten Manuskript A. Unsöld gezeigt.

Wir fassen die Theorie der Absorption nach Drude[3] und Voigt[4] ins Auge[5].

Es wird die Differentialgleichung der Bewegung für ein quasi-elastisch gebundenes Elektron von der Eigenfrequenz ω_0 aufgestellt, das unter dem Einfluß der am Orte x herrschenden elektrischen Feldstärke gedämpfte, erzwungene Schwingungen ausführt. Die magnetischen Verschiebungen im Molekül werden dabei als unmerklich vernachlässigt. Es ist nötig, ein Dämpfungsglied aufzunehmen, weil, wie die mathematische Entwicklung zeigt, sonst der Brechungsindex für die Resonanzfrequenz, also in der Absorptionslinie selber, negativ werden würde. Auch stellt die Gleichung mit Dämpfungsglied den wesentlich allgemeineren Fall des Ansatzes dar.

Es sei x der Ort des Elektrons, m die schwingende Masse, b der Koeffizient der Dämpfung, ω_0 die Frequenz, definiert durch die Beziehung

$$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}, \tag{1}$$

worin λ_0 die Wellenlänge für die Resonanzfrequenz (Linienmitte), c die Lichtgeschwindigkeit, e die Ladung des Elektrons ist, so gilt:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + b\frac{dx}{dt} + mx\omega_0^2 = e\mathfrak{E}_x. \tag{2}$$

---

[1] Von C. H. Payne, H. Shapley u. a., siehe weiter unten.

[2] K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Mitteilung vom 5. Nov. 1914, S. 1183.

[3] P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig, Hirzel, 1900.

[4] W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig, Teubner, 1900.

[5] Vgl. auch den Artikel von K. L. Wolf im Handbuch der Physik, Bd. XXI (Berlin, Springer, 1927), dessen Manuskript der Verfasser in freundlichster Weise zur Verfügung stellte.

Dabei stellt die Annahme eines in der z-Richtung fortschreitenden, in der x-Richtung polarisierten Lichtes nur eine Vereinfachung, keineswegs eine Einschränkung dar.

Die Lösung der Schwingungsgleichung (2) gibt

$$x = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot e^{i\omega t}}{m\left(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{b}{m} i\omega\right)}. \tag{3}$$

Aus der Elektrostatik entnehmen wir ferner die beiden Beziehungen: Polarisation (p) gleich Ladung (e) mal Abstand (x) multipliziert mit der Anzahl der Resonatoren (q), also

$$p = e \cdot x \cdot q, \tag{4}$$

und den Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante ε oder den Brechungsindex n^2

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \frac{4\pi N p}{\mathfrak{E}_0}, \tag{5}$$

worin N die Loschmidtsche Zahl pro Raumeinheit ist. Bezeichnet man in (3) das Dämpfungsglied im Anschluß an Voigt mit ν', also

$$\nu' = \frac{b}{m}, \tag{6}$$

so erhält man aus (3) mit Berücksichtigung von (4) und (5) den Ausdruck für den allgemeinen Brechungsindex $\mathfrak{n}^2$, der jetzt komplexe Gestalt hat:

$$\mathfrak{n}^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2 q}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\nu')}. \tag{7}$$

Dieser komplexe Brechungsindex wird zerlegt in einen reellen und einen imaginären Teil, wobei gesetzt wird:

$$\mathfrak{n} = n(1 - i\varkappa). \tag{8}$$

Setzt man noch die Größe

$$\frac{4\pi N e^2 q}{m} = \varrho', \tag{9}$$

so liefert der imaginäre Teil der Gleichung

$$2n^2\varkappa = \varrho' \frac{\omega\nu'}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\nu'^2}. \tag{10}$$

Andererseits gilt nun die Wellengleichung für die elektrische Feldstärke am Orte x, wenn z die Koordinate des Moleküls gibt:

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_0 \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{z}{v}\right)}, \tag{11}$$

oder wegen der Beziehung o als komplexe Geschwindigkeit

$$\frac{c}{o} = \mathfrak{n} \tag{12}$$

ist

$$\mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}_0 e^{i\omega\left(t - \frac{\mathfrak{n}}{c} z\right)}, \tag{13}$$

das ergibt mit Gleichung (8)

$$\mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}_0 e^{-\frac{\omega n \varkappa z}{c}} \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{z}{o}\right)}; \tag{14}$$

hier bedeutet sonach der Ausdruck

$$e^{-\frac{\omega n \varkappa z}{c}} \tag{15}$$

eine Verkleinerung der Amplitude mit Fortschreiten der Welle, also eine Absorption des Lichtes.

Für geringe Dichten wird n nahe gleich 1, und statt $n^2 \varkappa$ kann man dann auch $n \varkappa$ als Maß der Absorption bezeichnen, die durch ν' bestimmt wird.

Um einen Ausdruck für den Verlauf der Absorption in einer Linie von der Eigenfrequenz ω_0 zu finden, setzen wir:

$$(\omega_0 - \omega) = \delta, \tag{16}$$

und die Gleichung (7) wird, wenn man Größen zweiter Ordnung, d. i. hier δ^2, vernachlässigt und für ω nun ω_0 setzt:

$$\mathfrak{n}^2 = 1 + \varrho' \frac{2\omega_0\delta - i\omega_0\nu'}{4\omega_0^2\delta^2 + \omega_0^2 \cdot \nu'^2}. \tag{17}$$

Mit Rücksicht auf (8) liefert die Abtrennung des imaginären Teiles

$$2n^2\varkappa = \varrho' \frac{\nu'}{\omega_0(4\delta^2 + \nu'^2)}. \tag{18}$$

Diese Gleichung beschreibt den Verlauf der Absorption in der Linie. Der Abfall des Absorptionskoeffizienten erfolgt sonach reziprok mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz. n ist der Brechungsindex, $\varkappa$ der Absorptionsindex.

Das Maximum der Absorption liegt bei $\delta = 0$ und liefert

$$(2n^2\varkappa)_{\max} = \frac{\varrho'}{\omega_0\nu'}. \tag{19}$$

Die Tiefe der Absorptionskurve wird gegeben durch

$$(n^2\varkappa)_{\max} = \frac{2\pi N e^2 q}{m\omega_0\nu'} = \frac{\varrho'}{2\omega_0\nu'}, \tag{20}$$

ein Maß für ihre Breite liefert der Ausdruck

$$\frac{n^2 \varkappa}{(n^2 \varkappa)_{\max}} = \frac{\nu'^2}{4\delta^2 + \nu'^2}. \tag{21}$$

Von besonderem physikalischen Interesse ist die sogenannte Halbwertsbreite[1], das ist diejenige doppelt genommene Größe von δ, für die der zugehörige Wert $n^2 \varkappa$ auf die Hälfte seines Wertes an der Stelle stärkster Absorption gesunken ist; also die Breite der Absorptionskurve an der Stelle $n^2 \varkappa = \frac{(n^2 \varkappa)_{\max}}{2}$. Das liefert die Gleichung

$$\frac{n^2 \varkappa}{(n^2 \varkappa)_{\max}} = \frac{1}{2}, \tag{22}$$

also

$$\delta = \frac{\nu'}{2} \tag{23}$$

und somit direkt einen Wert für die Dämpfungsgröße. Physikalisch bedeutet ν' außerdem nichts anderes als die reziproke sogenannte Abklingungszeit. Wenn nämlich keine äußere Kraft auf den Resonator wirkt, folgt aus Gleichung (2)

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m}{2} x \frac{dx}{dt} + \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2\right) = -b \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{24}$$

mit der Lösung

$$x = x_0 e^{-\frac{b}{2m} t} \cos \sqrt{\omega_0^2 - \frac{b^2}{4m^2}}\, t. \tag{25}$$

Die Energie nimmt also ab proportional dem Ausdruck

$$e^{-\frac{b}{m} t}. \tag{26}$$

Für ν' aber gilt die Gleichung (6).

Für die Absorption des Lichtes von der Wellenlänge λ in Gasen gilt, wenn l die absorbierende Schichtdicke ist, J_0 die auffallende, i die durchgelassene Intensität bedeutet,

$$i = J_0 e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} n \varkappa}, \tag{27}$$

wo jetzt n statt n^2 gesetzt ist.

Für eine Absorptionslinie in einem kontinuierlichen Spektrum läßt sich die Intensität J, die der Halbwertsbreite entspricht, leicht ermitteln[2]. J_0 sei die Intensität des kontinuierlichen Spektrums, $J_{\max}$ die durch Ab-

[1] A. A. Michelson, Phil. Mag. **34**, 280, 1892.
[2] C. Füchtbauer und W. Hofmann, a. a. O.

sorption verringerte Intensität in der Mitte der Absorptionslinie. An der Halbwertsstelle sei der entsprechende Exponent $-q$, so gilt offenbar

$$\frac{J}{J_0} = e^{-q} \quad \text{und} \quad \frac{J_{max}}{J_0} = e^{-2q}, \tag{28}$$

also

$$J = \sqrt{J_0 J_{max}}. \tag{29}$$

Aus den gemessenen Werten J_0 und J_{max} läßt sich $(n x)_{max}$ unschwer errechnen nach

$$(n x)_{max} = \frac{\lambda}{4\pi l} \cdot \lg_{nat} \frac{J_0}{J_{max}}. \tag{30}$$

Die Gesamtabsorption, die durch die Anwesenheit der Absorptionslinie im kontinuierlichen Spektrum erzeugt wird, ist gegeben durch das Integral

$$\int n x \, dv, \tag{31}$$

dessen Wert am einfachsten aus der graphischen Integration der Absorptionskurve gewonnen wird. Füchtbauer[1] hat dieses Integral auf quantentheoretischer Grundlage behandelt. Die im Volumen dx absorbierte Energie im Schwingungszahlenbereich dv wird offenbar sein

$$A_v d_v = \frac{4\pi v}{c} n x i d_v dx, \tag{32}$$

v darf mit hinreichender Genauigkeit im Wirkungsbereich der Linie als konstant betrachtet werden. Die gesamte absorbierte Energie wird damit

$$A = \frac{4\pi v}{c} i dx \int_0^\infty n x \, dv. \tag{33}$$

Durch Division mit dem Energieelement h wird offenbar die Zahl der Quantensprünge Z im dx Quadratzentimeter erhalten:

$$Z = \frac{4\pi}{ch} i dx \int_0^\infty n x \, dv. \tag{34}$$

Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein vom Lichte getroffenes Atom in der Zeiteinheit den Quantensprung ausführt, proportional der Strahlungsintensität i, und bei N Atomen in der Schichtdicke dx wird die Zahl der Quantensprünge Z werden:

$$P \,.\, i \,.\, N \,.\, dx = Z, \tag{35}$$

[1] C. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.

worin P den Wahrscheinlichkeitsfaktor oder die Häufigkeit des betreffenden Übergangs darstellt. Mit (34) wird

$$P = \frac{4\pi}{c \cdot h \cdot N} \int_0^\infty n\varkappa d\nu. \tag{36}$$

P ist eine fundamentale Größe für die Spektroskopie der Intensitäten.

P kann wiederum graphisch aus der Integration der Absorptionskurve erhalten werden. Eine hinreichend genaue Annäherung aber läßt sich aus den Werten $(n\varkappa)_{max}$ und ν' im Anschluß an Voigt[1] gewinnen[2]. Aus Formel (21) kann man nämlich leicht ableiten:

$$\int_0^\infty n\varkappa d\nu = \frac{(n\varkappa)_{max}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu'^2}{4\delta^2 + \nu'^2} d\delta. \tag{37}$$

ν ist hier Schwingungszahl, während es in (21) Frequenz war, und daher rührt der Faktor $1/2\pi$. (37) wird ausgewertet

$$\int_0^\infty n\varkappa d\nu = \frac{(n\varkappa)_{max} \cdot \nu'}{4} \tag{38}$$

und

$$P = \frac{(n\varkappa)_{max} \cdot \pi \cdot \nu'}{chN}. \tag{39}$$

P wird sonach dem Produkt aus dem Maximalwert der Absorption und der Halbwertsbreite proportional. Es ist oft ein genügend genauer Ersatz des $\int n\varkappa d\nu$ und ein Ausdruck für die Stärke der Absorption einer Linie. Für jede Serie genügt es, einen Wert von P absolut zu bestimmen, alsdann können die übrigen Linien relativ zu dieser gemessen werden.

Die Absorption einer Spektrallinie wird nach der klassischen Elektronentheorie durch die Schwingungszahl ν, die Dämpfungsgröße ν' und durch die Zahl $\mathfrak{N}$ der Resonatoren in der Volumeneinheit (Dispersionskonstante) bestimmt. Nach der Quantentheorie hingegen kommt die Absorption durch den Übergang der Moleküle vom Zustand i in den Zustand k zustande, und die Intensität ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit[3] der Übergänge $i \to k$. An Stelle jener Dispersionskonstanten tritt also

[1] W. Voigt, a. a. O. § 72.
[2] C. Füchtbauer, a. a. O.
[3] A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

die Übergangswahrscheinlichkeit W. Die nach der klassischen Elektronentheorie ausgestrahlte Energie J ist

$$J = \frac{\bar{u}\,\mathfrak{N}}{\tau}, \tag{40}$$

worin die Abklingungszeit τ gegeben ist mit

$$\tau = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_0^2}. \tag{41}$$

$\mathfrak{N}$ ist die Zahl der schwingungsfähigen Elektronen der Eigenschwingungszahl ν_0 und $\bar{u}$ die mittlere Energie eines solchen Elektrons. Im Strahlungsgleichgewicht wird die ausgestrahlte Energie und ebenso die absorbierte Energie

$$J = \frac{\pi e^2}{m}\,\mathfrak{N}\,u_0, \tag{42}$$

worin u_0 die Strahlungsdichte bedeutet. Die Quantentheorie andererseits charakterisiert den spontanen Übergang durch den Wahrscheinlichkeitsfaktor a_{ki} und den Einfluß der in dem betreffenden Raume herrschenden Strahlung mit dem Faktor b_{ki}. Nach Einstein müssen die Beziehungen gelten

$$g_i \cdot b_{ik} = g_k \cdot b_{ki}, \tag{43}$$

worin g_i und g_k die sogenannten statistischen Gewichte der betreffenden Zustände sind, und ferner

$$a_{ki} = b_{ki}\,\frac{8\,\pi\,h\,\nu_{ik}^3}{c^3}, \tag{44}$$

$$b_{ik} = a_{ki}\,\frac{g_k}{g_i}\,\frac{c^3}{8\,\pi\,h\,\nu_{ik}^3}, \tag{45}$$

worin h das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet.

Für die emittierte oder absorbierte Energie wird schließlich quantenmäßig

$$J = N_i\,\frac{g_k}{g_i}\,a_{ki}\,\frac{c^3}{8\,\pi\,\nu_{ik}^2}\,u_{ik}, \tag{46}$$

und in Verbindung mit (42) ergibt sich die quantentheoretische Deutung der Dispersionskonstanten $\mathfrak{N}$ zu

$$\mathfrak{N} = N_i\,h\,\nu_{ik}\,b_{ik}\,\frac{m}{\pi\,e^2} = N_i\,\frac{g_k}{g_i}\,a_{ki}\,\frac{m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_{ik}^2}, \tag{47}$$

wo N_i die Zahl der Moleküle im Zustand i bedeutet[1]. Die von Füchtbauer[2] angeführte Größe P wird dann gleich $1/c \cdot b_{ik}$.

---

[1] R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.
[2] C. Füchtbauer, a. a. O.

Es ergibt sich nunmehr die Aufgabe, die Dämpfungsgröße ν' näher zu spezialisieren; auf diesem Wege gelangt man zu einem Ausdruck und zu einer Vorstellung über das Zustandekommen der endlichen Breite der Spektrallinien. Für die Strahlungsdämpfung, die elektromagnetisch bedingt und notwendig mit jeder Absorption verbunden ist, hat Planck[1] eine Entwicklung gegeben, welche liefert

$$\nu' = \frac{8\pi^2 e^2}{3mc\lambda^2}. \tag{48}$$

Im sichtbaren Wellenlängengebiet hat ν' die Größenordnung von etwa $10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Theoretisch ergibt sich z. B. für H_a der Wert der Abklingungskonstanten zu $5{,}35 \cdot 10^7$. In einer Reihe von Arbeiten hat W. Wien[2] in der Tat an den Wasserstofflinien, den Grundlinien des Quecksilbers und an den Funkenlinien des Sauerstoffs die gleiche Größenordnung experimentell bestimmt. Die Halbwertsbreite ergibt sich aus der Beziehung

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\nu'}{\nu} \tag{49}$$

mit $\nu' = 10^8$ und $\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}$ von der Größenordnung 10^{-4} Å.-E., also einer Größe, die sich der direkten Beobachtung durchaus entzieht. Diese Plancksche Strahlungsdämpfung bestimmt die sogenannte „natürliche Linienbreite". Nach einer von Lorentz[3] aufgestellten Theorie muß ferner eine Energieverminderung eintreten dadurch, daß durch thermische Zusammenstöße der Strahlungs- und Absorptionsprozeß im Elektron momentan unterbrochen werden kann. Die mathematische Entwicklung führt zu der gleichen Formel (3) wie oben, wobei für b aber nunmehr gilt

$$b = \frac{2m}{\tau}, \tag{50}$$

worin τ die Zeit zwischen zwei Stößen bedeutet. Da mit τ oder b nach (6) auch ν', also die Halbwertsbreite, verknüpft ist, muß nach dieser Theorie eine Erhöhung des Gasdruckes oder der Temperatur eine Verbreiterung der Spektrallinien erzeugen. Denn die Stoßzahl ist direkt proportional dem Gasdruck und proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur. Der Intensitätsabfall der $n\varkappa$-Kurve geht wieder reziprok mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz. Eine Verbreiterung durch den

[1] M. Planck, Wied. Ann. **60**, 577, 1897; Berl. Ber. 1902, S. 491, Nr. 24.
[2] W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.
[3] H. A. Lorentz, Versl. Amst. **14**, 518, 577, 1906.

Stoß von Nachbaratomen hat auch schon Michelson[1] 1895 angenommen. Er gibt für die Breite Δ der Linie die ziemlich allgemeine Formel:

$$\Delta = \sqrt{\frac{T}{m}\lambda\,(a + b\,\lambda\,d)}, \tag{51}$$

worin a und b Konstanten, T absolute Temperatur und d die Dichte bedeutet.

Daß der Dopplereffekt ferner eine Verbreiterung der Spektrallinien hervorrufen muß, wurde schon von Lippisch[2] und Pfaundler[3] erkannt, und von ihnen wurden Formeln abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Moleküle im Gase alle mit der gleichen Geschwindigkeit nach allen Richtungen fliegen.

Unter der Voraussetzung der Maxwellschen Verteilung der Geschwindigkeiten leitete Rayleigh[4] die Intensitätsverteilung in einer Linie ab und gibt die Formel

$$J = e^{-\beta\lambda_0^2 c^2 n^2}, \tag{52}$$

wenn für λ_0 am Orte der Linie selber die Intensität $J = 1$ gesetzt wird. n ist die Differenz der reziproken Wellenlängen

$$n = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}, \tag{53}$$

und für β gilt

$$\bar{q} = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}}, \tag{54}$$

worin $\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bedeutet. Für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\bar{q}^2$ liefert die kinetische Gastheorie

$$\bar{q}^2 = \frac{3\,R\,T}{m}, \tag{55}$$

also

$$\bar{q} = 15{,}8 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{m}}, \tag{56}$$

worin T die absolute Temperatur, R die absolute Gaskonstante und m die Masse des betreffenden Moleküls bedeutet. Für die Intensitätsverteilung in einer Emissionslinie nach dem Dopplerprinzip ergibt sich also die allgemeine Formel

$$J = e^{-\frac{(\lambda_0 - \lambda)^2}{r}}, \tag{57}$$

---

[1] A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **2**, 251, 1895, Nr. 4.
[2] F. Lippisch, Pogg. Ann. **139**, 465, 1870.
[3] L. Pfaundler, Wien. Ber. **76** [2], 852, 1877.
[4] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27**, 298, 1889.

worin r eine vom Molekulargewicht und der Temperatur abhängige Konstante ist. Der Intensitätsabfall von der Mitte der Linie nach außen geht exponentiell mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz.

Für die Halbwertsbreite, ausgedrückt im absoluten Maßsystem, leitet im Rahmen der kinetischen Gastheorie Schönrock[1] die Beziehung ab

$$\nu' = 2 \cdot \frac{\sqrt{2 R \lg 2}}{c} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}} \tag{58}$$

oder

$$\nu' = 0{,}716 \cdot 10^{-6} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}}. \tag{59}$$

Mit der Größe ν' ist also der Intensitätsverlauf in der ganzen Spektrallinie gegeben. m bedeutet wieder die Masse des Moleküls, T die absolute Temperatur. Die letzte Formel bietet zugleich die Möglichkeit, aus der beobachteten Halbwertsbreite die Temperatur des Gases zu bestimmen, wenn die Dopplerverbreiterung allein wirksam wäre. Das ist im allgemeinen aber keineswegs der Fall.

Berechnet man mit der Formel (59) z. B. mit der effektiven Temperatur der Sonne ($T = 6000$) die Breite der H_α-Linie ($m = 1$, $\lambda = 6563$) und der Fe-Linie ($\lambda = 6200$, $m = 56$), so ergeben sich die Werte $1{,}8 \cdot 10^{-1}$ bzw. $0{,}2 \cdot 10^{-1}$ Å.-E., also Größen, die von den wirklich gemessenen, wie wir weiter unten sehen werden, merklich übertroffen werden.

Auf eine weitere Ursache der Linienverbreiterung haben Debye und Holtsmark[2] hingewiesen, die den Starkeffekt der molekularen Felder am Orte des emittierenden oder absorbierenden Atoms in Rechnung zogen. Besteht das betreffende Gas aus Ionen, so hat das mittlere atomare Feld Coulombschen Charakter. Da aber auch Dipole und in der Mehrzahl Quadrupole vorliegen werden, ist das Feld tatsächlich vom Polcharakter der Moleküle bedingt. Die mittlere Aufspaltung wird jetzt nicht mehr proportional der Zahl der stoßenden Atome, und statt der linearen Druckabhängigkeit der Dämpfungsgröße ν' wird diese nunmehr je nach dem Polcharakter der Gase proportional einer anderen Potenz des Gasdruckes. Die experimentellen Befunde lassen sich nicht in allen Fällen mit diesen Anschauungen in Einklang bringen. Auch ein Ansatz von Stern[3], der einen modifizierten Starkeffekt proportional dem ersten Differential-

[1] O. Schönrock, Ann. d. Phys. **20**, 995, 1906.

[2] P. Debye und J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919; Phys. ZS. **25**, 73, 1924.

[3] O. Stern, Phys. ZS. **23**, 476, 1922.

quotienten der Feldstärke ansetzt, führt zu keiner besseren Übereinstimmung.

Die experimentelle Prüfung der Lorentzschen Stoßtheorie hat Füchtbauer[1] mit seinen Mitarbeitern durchgeführt. Die absoluten optischen Stoßzahlen, wie sie aus (50) folgen, kommen erheblich größer heraus, als gaskinetisch zu erwarten. Die Versuche waren außerdem so angelegt, daß man glaubte, den Eigendruck des untersuchten Gases vernachlässigen zu können gegenüber dem Drucke eines beigemischten, indifferenten Fremdgases. Dabei zeigte sich, daß die Kurvenformen der Absorptionslinien unsymmetrisch ausfallen, und zwar bei gleichen Linien völlig verschieden für verschiedene verbreiternde Fremdgase. Offenbar trägt also das Fremdgas wesentlich zum Aussehen der Linie bei. Die Prüfung der Druckverbreiterung durch Steigerung des Eigendruckes[2] zeigte hingegen, daß in diesem Falle die Druckempfindlichkeit eine weit größere ist. Nach Versuchen von Minkowski[3] wird die Druckverbreiterung durch Eigendruck beim Na schon bei 10^{-2} mm merklich.

Der starken Linienverbreiterung durch gleichartige Atome tragen neuerdings zwei Theorien von Holtsmark[4] und Mensing[5] Rechnung.

Holtsmark macht die Annahme, daß die Verbreiterung von der gegenseitigen Kopplung der bei der Absorption wirksamen virtuellen Oszillatoren gleicher Art herrühre. Die berechnete Verbreiterung wird bei geringer Dichte proportional der Wurzel aus der Gasdichte. Denn für die Linie von der Frequenz ν_0 ergibt sich die Halbwertsbreite aus der Gleichung

$$2\nu' = 2{,}63 \cdot 10^7 \frac{\sqrt{N}}{r_0^{3/2}} \frac{1}{2\nu_0}. \qquad (60)$$

N ist darin die Zahl der absorbierenden Zentren pro Kubikzentimeter, r_0 der kleinmöglichste Abstand zweier Atomzentren.

Auch Mensing geht von der Annahme aus, daß die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Atomen im gleichen Quantenzustand infolge von Kommensurabilitäten zwischen den Bewegungsfrequenzen der Elektronen eine sehr beträchtliche sein kann. Mit mehreren vereinfachenden Annahmen erhielt sie das Resultat, daß die Linienbreite propor-

---

[1] C. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913; C. Füchtbauer und G. Joos, a. a. O.

[2] B. Trumpy, ZS. f. Phys., a. a. O.

[3] R. Minkowski, ebenda, a. o. O.

[4] J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.

[5] L. Mensing, ebenda, S. 611.

tional der Dichte und innerhalb der Alkalihauptserien für alle Linien die gleiche sei.

Eine ziemlich allgemeine Formel hat Voigt[1] entwickelt für den Fall, daß neben der Translation und den gegenseitigen Zusammenstößen auch noch eine dämpfende Reibungskraft proportional mit der Geschwindigkeit der Oszillation vorliege. Der Absorptionskoeffizient wird nach dieser Entwicklung gegeben durch den Ausdruck

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\, e^2 N . f}{m . \omega_0 . b . n} \int_0^\infty y e^{-y^2} \operatorname{arctg}\left(\frac{b\nu' y}{\mu^2 + \frac{\nu'^2}{4} - b^2 y^2}\right) dy. \qquad (61)$$

Dabei bedeutet N die Atomzahl im Kubikzentimeter, f die Stärke der Ersatzoszillatoren[2], e Ladung des Elektrons, m seine Masse, ω_0 die Kreisfrequenz, μ die Frequenzdifferenz von der Linienmitte, n den Brechungsindex für die Frequenz ω_0. Für b gilt

$$b = \omega_0 \frac{w}{c}, \qquad (62)$$

worin w die „wahrscheinlichste Geschwindigkeit" der Gasatome ist. b ist ein Maß der reinen Dopplerbreite und proportional $\sqrt{T}$. ν' ist, wie oben, die Halbwertsbreite in unendlich dünner Schicht. Unter gewissen Voraussetzungen integriert Minkowski[3] die Gleichung (61) und erhält

$$n\varkappa = \frac{\varrho \nu'}{8 \omega_0 \mu^2}\left(1 + \frac{3 b^2}{2 \mu^2}\right), \qquad (63)$$

worin

$$\varrho = \frac{4\pi e^2}{m} N f \qquad (64)$$

ist. In einem Gebiet, wo $\mu > 12\, b$ ist, hat der Absorptionskoeffizient innerhalb 1% Abweichung den gleichen Verlauf wie bei Abwesenheit des Dopplereffekts. Das heißt aber, daß dieser in hinreichendem Abstand von der Linienmitte nicht mehr merklich zur Verbreiterung der Linie beitragen kann. Hasche, Polanyi und Vogt[4] benutzen die gleiche Entwicklung für ihre Untersuchung der D-Linie des Natriumdampfes und geben auch eine interessante graphische Lösung und Diskussion dieser Formel.

Nachdem wir im vorstehenden eine kurze Darstellung unserer gegenwärtigen Anschauungen über die Gestalt der Spektrallinien gegeben haben,

[1] W. Voigt, Sitzungsber. d. Bayer. Akad., Math.-phys. Kl. 1912, S. 603.
[2] R. Ladenburg, ZS. f. Phys., a. a. O.
[3] R. Minkowski, a. a. O.
[4] R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

wenden wir uns nunmehr dem für die vorliegende Untersuchung benutzten Aufnahmematerial zu.

Auf astronomischem Gebiet sind nur wenige Messungen der Intensitätsverteilung in Spektrallinien bekannt geworden. Eine kurze derartige Untersuchung in Spektrallinien (Absorptionslinien) von Fixsternen hat auf Schwarzschilds Veranlassung Bottlinger[1] 1913 visuell mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausgeführt. Schwarzschild[2] selber hat im Anschluß an eine theoretische Untersuchung über Diffusion und Absorption in der Sonnenatmosphäre eine Photometrie der *H*- und *K*-Linien im Sonnenspektrum vorgenommen. Einige Sternspektren wurden photometrisch von A. Kohlschütter[3] untersucht. Neuerdings haben C. H. Payne und H. Shapley[4] quantitative Messungen an Sternspektren, die mit dem Objektivprisma aufgenommen und mit dem Mollschen thermoelektrischen Mikrophotometer vermessen wurden, veröffentlicht. Über Photometrie an Sternspektren, die mit einem Spaltspektrographen aufgenommen wurden, berichtet Pannekoek[5].

Die Methodik der photographischen Linienphotometrie ist im wesentlichen von P. P. Koch[6] und neuerdings von Dorgelo[7]) entwickelt worden. Die Grundlage der Photometrie beruht auf dem Satze, daß zwei Intensitäten dann als gleich angesehen werden, wenn sie bei gleicher Belichtungszeit und gleicher wirksamer Wellenlänge auf derselben photographischen Schicht gleiche Schwärzungen hervorrufen, wobei natürlich auch gleichartige Entwicklung voraus gesetzt ist[8].

Die hier benutzten Aufnahmen wurden mit dem Turmteleskop der Einsteinstiftung (Einsteinturm) und mit dessen großem Plangitter in autokollimatorischer Aufstellung in der 1. Ordnung gewonnen[9]. Das Turmteleskop entwirft mit 14,5 m Brennweite ein Sonnenbild auf den Spalt

---

[1] F. K. Bottlinger, Astr. Nachr. **195**, 117, 1913.

[2] K. Schwarzschild, a. a. O.

[3] A. Kohlschütter, Astr. Nachr. **220**, 5276, 1923.

[4] H. Shapley, Harvard Coll. Obs. Bull. 805, 1924; C. H. Payne, ebenda 837, 1926; C. H. Payne, H. Shapley, Harvard Repr. 28, 1926; C. H. Payne, Harvard Coll. Obs. Bull. 843, 1927.

[5] A. Pannekoek, Bull. o. t. Astr. Inst. o. t. Netherlands **4**, Nr. 121, 1927.

[6] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909; **34**, 377, 1911; **42**, 1, 1913.

[7] H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925; C. H. Payne und F. S. Hogg, Harvard Coll. Obs. Circ. Nr. 301, 1927; C. H. Payne, ebenda Nr. 302, 1927; C. H. Payne und F. S. Hogg, ebenda Nr. 303, 304, 1927; C. H. Payne, ebenda Nr. 305, 306, 1927.

[8] J. Hartmann, ZS. f. Instrumentenkde. **19**, 97, 1899.

[9] E. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin, J. Springer, 1927.

des Spektrographen, das dort durch den elektrischen Regulator und durch Feinbewegung von Hand sehr genau gehalten werden kann. Das hier benutzte Öffnungsverhältnis des Turmteleskops betrug 1 : 48. Der Gitterspektrograph hat eine Brennweite von 12 m und ein Öffnungsverhältnis von 1 : 96. Die Dispersion beträgt in der ersten Ordnung 1,3 Å.-E./mm. Das Auflösungsvermögen ist 100000 und wird auch praktisch sehr weit angenähert, wie Probeaufnahmen an der Hg-Linie λ 5461 gezeigt haben.

In jedem Falle ist es erforderlich, eine Intensitätsskale auf der gleichen Platte anzubringen, die das Material für die Messungen liefern soll. Da man außerdem die Belichtungszeiten für die zu vermessenden Aufnahmen und für die einzelnen Stufen der Schwärzungsskale streng gleich halten soll, muß eine gegebene, konstant gehaltene Lichtintensität in bekannter Weise abgeblendet werden. Ein für alle Wellenlängen gleich brauchbares und bequemes Mittel bietet entweder das Einschalten von Drahtgittern in den Lichtweg, deren Absorption sich leicht bestimmen läßt, oder die Verwendung von rotierenden Sektoren. Neuerdings hat Hansen[1] eine Methode angegeben, die ebenfalls in diesem Sinne sehr brauchbar zu sein scheint und unter anderen von Schachtschabel[2] mit gutem Erfolg angewandt worden ist.

Gegen die Benutzung von rotierenden Sektoren für korrekte Intensitätsmessungen ist verschiedentlich Einwand erhoben worden[3]. Denn es ist in der Tat nicht vorauszusehen, ob das für die visuelle Photometrie für schnell intermittierende Lichtreize gültige Talbotsche Gesetz auch für die photographische Platte Gültigkeit hat. A. E. Weber[4] hat aber gezeigt, daß innerhalb weiter Grenzen dies tatsächlich zutrifft und die Verwendung eines rotierenden Sektors sonach durchaus korrekt ist. Zur photographischen Photometrie von Sternen hat schon E. Wessel[5] einen Sektor benutzt.

Durch einen rotierenden Sektor läßt sich zwar theoretisch eine beliebig weitgehende Lichtabschwächung hervorrufen. Allein, da bei geringer werdendem Öffnungswinkel der konstant bleibende Betrag des

---

[1] G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.

[2] K. Schachtschabel, Ann. d. Phys. **81**, 926, 1926.

[3] W. Abney, Eders Jahrbuch 1895, S. 168; E. Englisch, Arch. f. wiss. Photogr. **1**, 130, 1899. C. Schell, Ann. d. Phys. **35**, 695, 1911.

[4] Anton Ernst Weber, Diss. Phil. Fak. München, 1913; Ann. d. Phys. **45**, 801, 1914.

[5] E. Wessel, Über die Anwendung einer rotierenden, sektorförmigen Objektivblende in der photographischen Photometrie der Gestirne. Akad. Abhandl. Helsingfors, 1904.

Einstellungsfehlers, in astronomischen Größenklassen der Abschwächung ausgedrückt, immer größer wird, soll man die Abschwächung nicht zu weit treiben, wenn das Resultat nicht sehr unsicher werden soll. Der kleinste hier benutzte Öffnungswinkel liegt bei 36° und entspricht einer Abschwächung von etwa zwei Größenklassen (etwa 85%). Diese Größe ist für die vorliegende Untersuchung vollständig ausreichend gewesen. Absorptionen von dieser Größenordnung finden Payne und Shapley[1] nur an wenigen Linien (*H* und *K*) in den Sternen der Spektralklasse F_8.

Die hier benutzten Platten tragen eine Serie Aufnahmen des Sonnenspektrums aus einer nach Möglichkeit ausgewählten, störungsfreien Stelle der Sonnenmitte dicht übereinander, die alle genau gleich lange exponiert wurden. Die Intensitäten, welche die einzelnen Spektren erzeugten, sind in geeigneter bekannter Weise durch Einschalten des rotierenden Sektors abgestuft worden. Außerdem trägt ein Teil der Platten die Aufnahme eines Sonnenflecks, soweit geeignete Fleckengruppen zur Zeit der Aufnahme gerade vorhanden waren. Die Expositionszeit der hier verwendeten Platten liegt bei etwa $^3/_4$ Minute.

Da der sehr kompendiöse Sektor (von C. Zeiss-Jena) eine direkte Ausmessung der Winkelöffnungen nicht mit Sicherheit gestattete, wurde seine Skale mit einem Photometer des Astrophysikalischen Observatoriums visuell geeicht. Das Verhältnis der Intensitätsstufen ist also mit genügender Sicherheit bekannt. Die Einstellungen des Sektors können während des Laufens mittels einer Handschraube erfolgen. Sie sind an einer Skale ablesbar und streng reproduzierbar.

Von besonderer Wichtigkeit für zuverlässige photometrische Untersuchungen ist die zweckmäßige Entwicklung der Aufnahmen. Eberhard[2] hat gezeigt, daß praktisch alle gebräuchlichen Entwickler mit einer einzigen Ausnahme den sogenannten „Nachbareffekt" aufweisen. Der Effekt mag oft so kleine Beträge erreichen, daß er praktisch nicht ins Gewicht fällt. So konnte Koch[3], der nachträglich darauf aufmerksam geworden war, ihn bei keiner seiner Aufnahmen nachweisen. Auch Payne und Shapley[4] glauben ihn vernachlässigen zu können. Andererseits erreicht aber der Nachbareffekt unter Umständen geradezu phantastische Größen und konnte von Eberhard durch geeignete Versuche auf acht bis zwölf

[1] C. H. Payne und H. Shapley, a. a. O.
[2] G. Eberhard, Phys. ZS. **13**, 288, 1912. Publ. d. Astrophys. Obs. Potsdam **26**, Nr. 84, Heft 1, 1926.
[3] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 4, 1913.
[4] C. H. Payne und H. Shapley, a. a. O.

Größenklassen heraufgetrieben werden. Der von Eberhard vorgeschlagene Edersche Ferrooxalatentwickler, offenbar ein rein chemisch arbeitender Entwickler, bewirkt keinen Nachbareffekt. Sämtliche hier benutzten Platten sind daher nach dem folgenden Rezept entwickelt worden:

Lösung A:	Neutrales Kaliumoxalat	100 g
	H_2O dest.	400 g
Lösung B:	Reines Eisenvitriol	100 g
	H_2O dest.	300 g
	Zitronensäure	2 g

Lösung B ist erst unmittelbar vor Gebrauch anzusetzen. Zum Entwickeln werden vier Teile der Lösung A mit einem Teil der Lösung B gemischt. Zum Fixieren dient gewöhnliches Fixierbad ohne Bisulfit. Vor und nach dem Fixieren ist ausgiebiges Wässern erforderlich. Ein gelegentlich auftretender milchiger Schleier läßt sich durch längeres Baden in einem Alaunbad mit schwachem Salzsäuregehalt vollständig entfernen.

Die erhaltenen Platten dürfen als praktisch vollkommen glasklar und fast schleierfrei betrachtet werden. Streulicht ist in der Tat bei Untersuchungen der vorliegenden Art sehr bedenklich, worauf unter anderen Minkowski[1] besonders hinweist, und jeder nach dieser Richtung zielende Einfluß wurde nach Möglichkeit ausgeschaltet. Die Autokollimation der Gitteraufstellung ist in diesem Sinne besonders gefährlich. Durch eine eingebaute Blende wurde nur immer der gerade zur Belichtung gelangende Teil der Platte freigegeben. Ein vom Photometer nachweisbarer Plattenschleier ist jedenfalls nicht mehr vorhanden. Um Lichthofbildung durch Reflexion zu vermeiden, wurde die Rückseite der Platten vor der Exposition geschwärzt. Streuung in der Schicht könnte noch in gewissem Grade störend wirken, da die Emulsion der hier im Roten durchweg verwandten Panchromatischen Agfa-Platten nicht besonders angefärbt ist. Solch ein Einfluß ist sicherlich bei stark geschwärzten Platten vorhanden. Als stark geschwärzt in diesem Sinne sind schon Platten anzusehen, wie sie sonst für mikrometrische Ausmessungen exponiert werden, weil gerade die schmale Schärfe der überexponierten Linien die Messung außerordentlich begünstigt. Solche Platten sind aber für photometrische Untersuchungen durchaus ungeeignet und wurden hier auch nicht benutzt. Jedenfalls aber muß sonach ein Einfluß der absoluten Plattenschwärzung auf Form und Tiefe der Absorptionslinien sich bemerkbar machen. Payne und Shapley[2] haben den Einfluß der Streuung

[1] R. Minkowski, a. a. O.
[2] C. H. Payne und H. Shapley, a. a. O.

des Lichtes am Rande der Spektren untersucht. In Übereinstimmung mit hier angestellten Versuchen läßt sie sich nur bei merklich geschwärzten Platten nachweisen, die photometrisch nicht mehr brauchbar sind. Bei der Diskussion der erhaltenen Resultate wird darauf weiter unten noch einmal zurückzukommen sein.

Bedenklicher, aber im Wesen der Sache liegend erscheint schon, daß auch in das Innere der Absorptionslinie Licht durch Streuung in der Atmosphäre gelangen kann und damit die Messungen verfälscht. Dieses gestreute Licht wird außerdem von der jeweiligen Durchsichtigkeit der Luft und dem herrschenden Streuungsvermögen abhängen. Starke Verfälschung der Resultate von einem Tage zum anderen ist davon nicht zu erwarten, da für die Aufnahmen doch nur vorzüglich klarer Himmel in Frage kommt. In Harvard ist der relative Einfluß der irdischen Atmosphäre auf Sternspektren untersucht worden. Es zeigte sich dabei, daß der Einfluß 2% nicht überschreitet[1].

Die erhaltenen Aufnahmen wurden zunächst mit dem selbstregistrierenden elektrischen Mikrophotometer[2] des Einsteinturmes ausphotometriert. Das Photometer ist nach dem Kochschen Prinzip[3] von R. Toepfer (jetzt Askania-Werke, Berlin) konstruiert, hat aber das feste, unveränderliche Übersetzungsverhältnis 1 : 20. Die Übertragung zwischen der zu photometrierenden Schicht und der Registrierplatte ist streng maßstabsgetreu und darum für genaue Wellenlängenmessungen geeignet, da Spektrum und Registrierplatte durch die gleiche Schraubenspindel, aber mit verschiedener Ganghöhe, fortbewegt werden. Die Registrierung eines Bereiches von 10 mm geschah in etwa 4 Minuten. Bei diesem Tempo ist eine Verfälschung der Resultate durch die Trägheit der Photometeranordnung mit Sicherheit noch nicht zu befürchten, wie längere Versuchsreihen gezeigt haben.

Die Breite des photometrierenden Spaltes, auf den die Platte fünffach vergrößert abgebildet wird, betrug 0,2 mm oder auf der Platte 0,053 Å.-E., seine Höhe erstreckte sich über die ganze verfügbare Breite des betreffenden Spektrums, also im allgemeinen über etwa 1 mm.

Die ganze Aufnahmeserie der betreffenden Linie auf der gleichen Platte, also meist vier bis sechs verschiedene Intensitätsstufen, wurde mit dem Photometer hintereinander registriert. Die Konstanz des Photometers wurde während der einzelnen erforderlichen Umstellungen mittels

[1] C. H. Payne und F. S. Hogg, Harvard Circ. 301, 1927.
[2] E. Freundlich, a. a. O.
[3] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **3**, 705, 1912.

einer Reihe Einstellungen eines im Lichtwege der Zelle gelegenen Photometerkeiles durch visuelle Ablesungen unter Kontrolle gehalten. Schwierigkeiten, das Photometer über längere Registrierreihen hindurch konstant zu erhalten, haben sich niemals gezeigt. Bis zu zwölf aufeinanderfolgende Registrierplatten konnten gelegentlich aufgenommen werden, ohne daß sich die geringste Empfindlichkeitsänderung der Apparatur nachweisen ließ.

Die bekannten Intensitätsunterschiede des kontinuierlichen Spektrums in den einzelnen Stufen lieferten mit den zugehörigen Photometerausschlägen direkt die Eichkurve für die Verwandlung der vom Photometer gezeichneten Kurve in eine Intensitätskurve. Durch den großen Linienreichtum der Sonne erscheint das kontinuierliche Spektrum meistens als eine sehr unruhige Kurve. Ein Mittelwert für die Schwärzung läßt sich aber bei einem sich hinreichend weit zu beiden Seiten der zu photometrierenden Linie erstreckenden Photogramm sehr sicher ableiten. Für eine jede Linie wurden zwei solcher Eichkurven abgeleitet; die eine entnimmt die Werte für die Photometerausschläge dem kontinuierlichem Sonnenspektrum, die andere nimmt die gleichen Werte aus der Mitte der Linie. In ähnlicher Weise sind schon Payne und Shapley vorgegangen[1]. Auf diese Weise wurden zwei Eichkurven erhalten, die sich auf etwas verschiedene Schwärzungsbereiche erstrecken und einander in ihren entsprechenden Teilen mehr oder minder parallel sein und dann auch gleiche Werte liefern müssen. Die mit den Werten der Linienmitten entstandenen Kurven erstrecken sich am weitesten in das Gebiet geringster Schwärzung und wurden für die Auswertung der geringsten Intensitätsstufen meist mit besserem Erfolg verwandt als die andere Kurve, die hier schon extrapoliert werden müßte.

Der Verlauf der Photometerangaben mit zunehmender Schwärzung der Platte ist schon von P. P. Koch[2] beschrieben worden. Trägt man die Elektrometerausschläge als Abszissen, die Intensitätsunterschiede in einer logarithmischen Skale als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve, die im Gebiet stärkerer Schwärzung anfangs steil ansteigt, dann längere Zeit im Gebiet mittlerer Schwärzung mehr oder weniger geradlinig um etwa 45° geneigt verläuft, um bei geringer Schwärzung bis zum klaren Plattengrund hin wieder steil anzusteigen. Man muß das Photometer also nach Möglichkeit so einstellen, daß auf dem geradlinigen Kurventeil gearbeitet wird. Wegen des ziemlich unvermuteten Umbiegens der Kurve ist es wichtig, Extrapolationen möglichst zu vermeiden.

[1] C. H. Payne und H. Shapley, a. a. O.
[2] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912.

Die gemessenen Linienintensitäten bedürfen unter Umständen noch einer Korrektion wegen der endlichen Breite des Spektrographenspaltes. Eine solche Korrektion hat W. Voigt[1] angegeben unter der Voraussetzung rechtwinkliger Spaltöffnung und gleichförmiger Intensität der Linie; letztere Annahme trifft allerdings nun keinenfalls zu. Das Spaltbild habe in der Ebene der Aufnahme die Breite 2δ. $J(\xi)\,d\xi$ sei das Gesetz der Intensität an einer Stelle ξ bei unendlich kleiner Spaltweite $d\xi$. Die an einer Stelle x zur Wirkung kommende spezifische Intensität W ist alsdann gegeben mit

$$2\delta\, W(x) = \int_{x-\delta}^{x+\delta} J(\xi)\, d\xi. \tag{65}$$

Aus dem beobachteten W soll auf J geschlossen werden. In erster Annäherung gilt

$$J = W - \frac{1}{6}\delta^2 \frac{d^2 W}{dx^2}. \tag{66}$$

Die Krümmung der Kurve kann aus der Registrierkurve leicht abgeleitet werden[2].

Auch Rayleigh[3] gibt eine Spaltkorrektion an. Allein die Korrektion bedeutet nur eine Verbesserung, wenn die Breite des Spaltes die Auflösung herabsetzt, jedoch nicht mehr, wenn bei hinreichend schmalem Spalte das volle Auflösungsvermögen des Spektralapparats erreicht ist[4].

Füchtbauer und Hofmann[5] fanden für ihre Kurven, daß die nach der Voigtschen Formel errechneten Korrektionen 2% der gemessenen Intensitäten nicht überschritten.

Eine Methode für die Reduktion der Photogramme wegen endlicher Spaltbreite am Spektrographen und am Photometer geben auch J. C. Slater[6] und G. R. Harrison[7] an.

Die Reduktion auf den Idealfall eines unendlich schmalen Spaltes ist mehrfach behandelt worden, so von Wiedemann[8], 1897 von Paschen[9], der sich einer von Runge gegebenen Reihenentwicklung be-

---

[1] W. Voigt, Phys. ZS. **14**, 378, 1913.

[2] Vgl. hierzu C. Füchtbauer und W. Hofmann, a. a. O. S. 114; B. Trumpy, a. a. O. S. 717; J. Holtsmark und B. Trumpy, a. a. O. S. 806.

[3] Lord Rayleigh, Scient. Pap. **1**, 135.

[4] R. Minkowski, a. a. O.

[5] C. Füchtbauer und W. Hofmann, a. a. O.

[6] J. C. Slater, Phys. Rev. **25**, 783, 1925.

[7] G. R. Harrison, ebenda, S. 768.

[8] E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 177, 1889.

[9] F. Paschen, ebenda **60**, 662, 1897.

dient, ferner von Hyde[1], von Nichols und Merritt[2], von Patzelt[3], von Heinrich[4] und neuerdings von Hoffmann[5] und Ornstein und Minnaert[6]. Eine korrekte Reduktion auf unendlich schmalen Spalt, die in jedem Falle hier sehr gering ist, müßte indessen hier Gegenstand einer besonderen Untersuchung werden. Wir haben uns darauf beschränkt, zu zeigen, daß für die vorliegenden Untersuchungen die Resultate von den Spaltbreiten des Spektrographen und des Photometers in den Grenzen, die man bei derartigen Untersuchungen stets einzuhalten bestrebt sein wird, unabhängig sind. Immerhin gelten die gewonnenen Resultate zunächst nur für die angegebenen endlichen Spaltweiten.

Um den Einfluß der Spaltbreite des Spektrographen auf die Gestalt der Photogramme zu studieren, wurde eine Serie von Aufnahmen im Roten bei λ 6100 mit Spaltbreiten von 0,03 bis 0,14 mm gemacht und die Spektren dann unter dem Mikrophotometer photometriert. Für die Spaltbreiten von 0,03 bis 0,08 fallen die Photogramme dieser Aufnahmen so vollkommen gleich aus, daß sich die betreffenden Kurven absolut kongruent zur Deckung bringen lassen. Form und Breite der Kurven bleiben im wesentlichen selbst bis zu einer Spaltbreite von 0,12 mm erhalten, doch bemerkt man von der Spaltbreite 0,08 ab ein langsames Aufhellen der Absorptionslinien; die Absorptionskurven werden weniger tief. Entsprechend beginnt auch bei diesen Größenordnungen die Auflösung benachbarter Linien geringer zu werden. Innerhalb der Spaltbreiten 0,04 bis 0,08 sind die erhaltenen Resultate jedenfalls von der Spaltbreite des Spektrographen unabhängig.

Auch der Einfluß der Fokussierung des Spektralapparats wurde in ähnlicher Weise untersucht. Bis zu einer Distanz der Kollimatorlinse von 5 mm beiderseits des betreffenden besten Fokus fallen die Photogramme ebenfalls streng kongruent aus; der beste Fokus und die betreffende Einstellung sind aber in jedem Falle innerhalb des Millimeters mit Sicherheit bekannt und reproduzierbar.

Ebenfalls wichtig erscheint es, Klarheit zu haben, wieweit die Spaltbreite des Photometers die Resultate verfälschen kann. Mit einem verstellbaren Spalt wurde daher eine Serie Photogramme der gleichen

---

[1] E. P. Hyde, Astrophys. Journ. **35**, 237, 1912.
[2] E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **30**, 339, 1910.
[3] F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66, 1923.
[4] C. Heinrich, Diss. Berlin, 1926 und ZS. f. Phys. **36**, 782, 1926
[5] F. Hoffmann, ZS. f. Phys. **37**, 60, 1926.
[6] L. S. Ornstein und M. Minnaert, ZS. f. Phys. **43**, 404, 1927.

Spektralgegend bei verschiedenen Spaltbreiten gemacht und die Photogramme an Hand der Schwärzungsskale vollständig reduziert. Für eine Reihe von Linien, die auch in der späteren Untersuchung weiter unten wieder benutzt worden sind, werden die hierbei bestimmten Tiefen der Absorptionskurven mitgeteilt. Die letzte Kolonne enthält die weiter unten aus einem anderen Material abgeleiteten Maximaltiefen.

Tabelle 1.

λ	Spaltbreiten (mm)					Mittel	Beob.
	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20		
	Spaltbreiten (Å.-E.)						
	0,011	0,021	0,032	0,042	0,053		
6162,4	0,72	0,67	0,66	0,66	0,68	0,68	0,71
6169,8	0,42	0,39	0,40	0,42	0,44	0,41	0,35
6169,3	0,32	0,34	0,30	0,32	0,34	0,32	0,30
6166,7	0,24	0,28	0,23	0,25	0,26	0,25	0,21
6161,5	0,21	0,23	0,19	0,18	0,20	0,20	0,20
6165,6	0,14	0,17	0,14	0,14	0,12	0,14	—

Die gegenseitige Übereinstimmung bei allen gemessenen Spaltbreiten ist eine überraschend gute. In gleicher Weise wie die Tiefen verhalten sich auch die Formen der Kurven, so daß die Benutzung des relativ weiten Spaltes hier ganz unbedenklich ist. Die Ursache der relativ großen Unempfindlichkeit gegen die Breite des photometrierenden Spaltes liegt jedenfalls an der durchschnittlich großen Breite der Absorptionslinien im Sonnenspektrum.

Fehlerquellen, die sich ohne weiteres nicht eliminieren lassen, mögen gewisse Gitterfelder, ferner das, allerdings sicherlich geringe, Streulicht des Gitters sowie die Optik mit sich bringen. Darüber werden mit anderen Spektralapparaten angestellte Messungen Aufklärung bringen. Auch teilweise Selbstumkehr von Sonnenlinien muß verfälschend wirken.

An einem Material von etwa 60 Intensitätskurven von ausgewählten Linien im Sonnenspektrum ist zunächst untersucht worden, welche Größen zur Charakterisierung der Linien geeignet sind und wie sich diese innerhalb der verschiedenen Intensitätstufen verhalten, wieweit sie also von der absoluten Plattenschwärzung abhängig sind. Die ausgewählten Linien liegen in einem schmalen Spektralgebiet im Rot von λ 6100 bis λ 6563 (H_α). Dort ist der Linienreichtum des Sonnenspektrums noch nicht so stark, daß er das erstrebte Studium an einzelnen Linien zu sehr erschwert hätte. Die Verbreiterung und Vertiefung der Absorptions-

kurven im Fleckenspektrum ist ferner in dieser Spektralgegend besonders auffällig, während bekanntlich das Sonnenfleckenspektrum im kurzwelligen Gebiet mehr und mehr dem gewöhnlichen Sonnenspektrum sich annähert. Endlich ist auch der Verlauf des Gradienten der photographischen Platte hier ein für photometrische Untersuchungen besonders günstiger[1]. In einer folgenden Arbeit sollen die Untersuchungen über eine Reihe anderer interessanter Linien in anderen Spektralbereichen mitgeteilt werden.

Als Typ einer besonders stark verbreiterten und auffälligen Linie ist H_α gewählt worden. Unter den übrigen Linien finden sich besonders Ca-Linien, einige Absorptionen von Na und Fe. Die Ca-Linien zeichnen sich durch besonders starke Verbreiterung im Fleckenspektrum aus.

Unter den Linien befindet sich das Ca-Triplett $3\,d_i - 3\,p_j$ und von der zweiten Nebenserie des gleichen Elements λ 6162,18 und λ 6102,72. Von der zweiten Nebenserie des Na sind die Linien λ 6161,15 und λ 6154,62 gemessen worden[2].

Jedes Photogramm lieferte eine Intensitätskurve von der Form der Fig. 1. Von einer jeden Linie sind wenigstens vier solcher Kurven, die von verschieden geschwärzten Aufnahmen herrührten, bearbeitet worden.

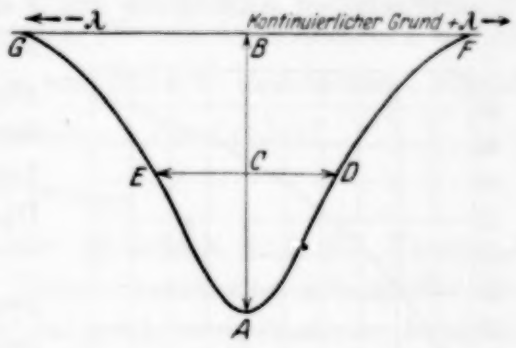


Fig. 1.

Als Abszissen sind die Wellenlängen λ aufgetragen. Für viele Untersuchungen ist die Schwingungszahl ν von Bedeutung. Wegen des außerordentlich schmalen Spektralbereichs, den eine Linie darstellt, ändert sich der ganze Abszissenmaßstab der Kurve nur um einen konstanten Faktor, wenn man von λ auf ν übergeht. Denn wegen $\nu = \frac{1}{\lambda}$ gilt

$$d\nu = \frac{d\lambda}{\lambda^2}. \tag{67}$$

Änderungen von Schwingungszahl und Wellenlänge sind in sehr engem Spektralbereich als proportional anzusehen. Nur beim Vergleich von Kurven verschiedener Wellenlänge muß die Umwandlung berücksichtigt werden. Als Ordinaten sind, dem astronomischen Gebrauch folgend, Größenklassen gewählt worden. Seien J_1 und J_2 zwei Intensitäten,

[1] F. E. Ross, Astrophys. Journ. **52**, 86, 1920.

[2] Wellenlängen nach F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, Springer, 1922.

m_1 und m_2 die entsprechenden Größenklassen, so gilt die Definitionsgleichung

$$\log \frac{J_1}{J_2} = 0{,}4\ (m_2 - m_1). \tag{68}$$

Andererseits gilt für die beobachtete Intensität i die Formel

$$i = J_0\, e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} n\varkappa}, \tag{27}$$

also

$$\lg_e \frac{i}{J_0} = 4\pi \frac{l}{\lambda} [(n\varkappa)_J - (n\varkappa)_i]. \tag{69}$$

λ darf in unmittelbarer Umgebung der Linie als konstant betrachtet werden, und man bemerkt also, daß eine in Größenklassen gezeichnete Kurve bis auf einen konstanten Faktor in den Ordinaten proportional einer $n\varkappa$-Kurve gesetzt werden darf. Über die Formel (68), die einer logarithmischen Auftragung von J entspricht, kann im Bedarfsfalle leicht auf Prozente der Absorption übergegangen werden. Fig. 2 gibt den Zusammenhang von Größenklassen und Intensitäten in Prozenten zur bequemen Übersicht.

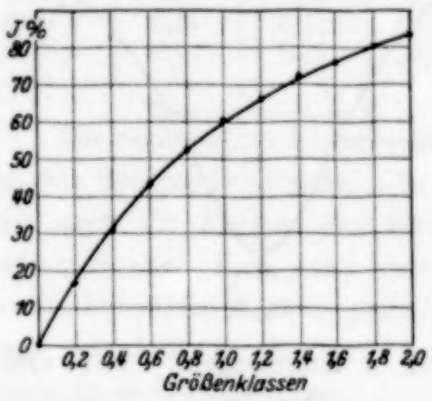


Fig. 2.

Fig. 1 zeigt schematisch das allgemeine Aussehen einer Absorptionslinie. Zunehmende Absorption ist nach unten hin in Größenklassen aufgetragen. Die Größe AB liefert einen Ausdruck für die Maximalabsorption. Als charakteristisch für die Breite und vielleicht auch von besonderem physikalischen Interesse ist die Größe DE, eine durch die Mitte C von AB gelegte Parallele zur Abszisse. Will man die Kurve als eine $n\varkappa$-Kurve deuten, so erhält wegen (69) DE bis auf einen unbekannten Faktor die Bedeutung der Halbwertsbreite ν'. Schließlich ist auch versucht worden, die Größe C als ein Charakteristikum für die Gesamtbreite zu kennzeichnen. Einen der Gesamtabsorption äquivalenten Ausdruck liefert der Flächeninhalt der Kurve $FDAEG$, der leicht durch Planimetrieren gefunden und nachher als $\int n\varkappa\, d\nu$ aufgeführt wird. Da die Punkte F und G in sehr vielen Fällen, besonders bei Anwesenheit benachbarter Linien, unbestimmt bleiben, ist schließlich noch das Integral der Fläche $DAEC$ bestimmt worden, das das Symbol $\int_{\text{Halbw.}} n\varkappa\, d\nu$ erhielt.

Für eine Reihe auserwählter Linien sind die Messungsergebnisse in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Die erste Kolonne gibt die Wellenlänge nach Rowland[1], die zweite das entsprechende Element, die dritte die von Rowland in einer geschätzten Skale gegebenen Intensitäten. In der vierten Kolonne folgt die Serienbezeichnung nach Paschen-Götze[2], in der fünften eine Angabe über die relative Intensität der mit dem Sektor hergestellten und untersuchten Stufen in Prozenten, wobei die stärkste Schwärzung gleich 100 % gesetzt wurde. Die für eine jede Linie vorhandene Intensitätsskale erstreckt sich zumeist über etwa 1,7 m. Die sechste Kolonne gibt in Größenklassen die maximale Tiefe ($J_{\text{abs.}}$) der Absorptionskurve (AB) für jede Intensitätsstufe, darunter den Mittelwert und den mittleren Fehler einer Bestimmung. In entsprechender Weise geben die nachfolgenden Kolonnen die Werte DE, die als Halbwertsbreiten ν' zu deuten wären, die Größe FG der Basis, die von der Kurve $FDAEG$ umschlossenen Flächen in willkürlichen Einheiten (qcm), also $\int n\varkappa\, d\nu$, ferner die von $DAEC$ umschlossene Fläche $\left(\int_{\text{Halbw.}} n\varkappa\, d\nu\right)$ und endlich in der letzten Kolonne das Produkt

$$AB \,.\, DE = (n\varkappa)_{\max} \,.\, \nu'.$$

Hinzugefügt sind bei jeder Linie schließlich noch die Messungsergebnisse für einen Sonnenfleck. Ihnen kommt eine prinzipielle Bedeutung nicht zu, wofür es eines viel ausgedehnteren Studiums bedürfte. Sie sollen lediglich zeigen, wie weit sich meßtechnisch die Veränderungen der Linien im Fleckenspektrum bemerklich machen.

Die Tiefe der Absorptionskurven läßt sich mit recht großer Genauigkeit messen. Der mittlere Fehler liegt in der Umgebung von $\pm$ 0,05 m und überschreitet wohl selten 0,10 m. Selbst im Zentrum der stärksten hier untersuchten Linie H_a finden sich noch rund 35 % des im kontinuierlichen Spektrum vorhandenen Lichtes. Diese Ergebnisse stimmen völlig mit denen überein, die kürzlich C. H. Payne und H. Shapley[3] in Fixsternspektren gefunden haben. Bleibt man in einem für die Photometrierung geeigneten Gebiete der absoluten Plattenschwärzung, so ist eine deutliche Abhängigkeit der Linientiefe von der Schwärzung nicht nachweisbar. Geht man mit der Schwärzung allerdings zu weit, so nimmt die Linientiefe merklich ab, wie es sich an dem gegebenen Material schon in einzelnen Fällen zeigt und wie es an hier nicht

[1] H. A. Rowland, Solar Spectrum Wave-lengths. Chicago 1896.
[2] F. Paschen und R. Götze, a. a. O.
[3] C. H. Payne und H. Shapley, a. a. O.

Tabelle 2.

λ (Rowland)	El.	Int. (Row.)	Serie	Int.	$J_{abs.}$ m	ν' Å.-E.	Basis Å.-E.	$\int n \varkappa d\nu$	$\int n \varkappa d\nu$ Halbw.	$J_{max.} \cdot \nu'$
6102,937	Ca	9	$2s-2p_3$	100	0,50	0,21	0,52	13,0	3,4	10.5
				48	0,63	0,23	0,53	17,9	4,7	14,5
				31	0,63	0,22	0,54	15,8	4,2	13,9
				22	0.55	0,31	0,59	19,9	4,5	17,1
					0,58	0,24	0,55	16,6	4,2	14,0
					±0,06	±0,05	±0,03	± 3,0	±0,7	
desgleichen im Fleck					1,04	—	—	≈ 45,0	14,5	
6154,438	Na	2	$2p_2-3s$	100	0,05	—	0,28	1,1	—	—
				48	0,07	0,18	0,47	1,5	0,5	1,3
				31	0,12	0,21	0,50	3,3	0,7	2,5
				22	0,12	0,24	0,49	3,1	1,1	2,9
					0,09	0,21	0,44	2,2	0,7	1,9
					±0,04	±0,03	±0,10	±1,1	±0,3	
desgleichen im Fleck					0,25	0,28	0,56	7,8	2,2	
6160,956	Na	3	$2p_1-3s$	100	0,10	0,11	0,25	1,4	0,4	1,1
				48	0,22	0,21	0,64	6,2	1,4	4,6
				31	0,16	0,23	0,60	4,8	1,3	3,7
					—	—	—	—	—	—
					0,16	0,18	0,50	4,1	1,0	2,9
					±0,06	±0,06	±0,21	±2,5	±0,5	
desgleichen im Fleck					0,35	0,32	0,50	—	3,4	
6161,503	Ca	4	$3d_2-3p_1$	100	0,13	0,16	0,41	2,8	0,7	2,1
				48	0,28	0,24	0,54	8,3	2,2	6,7
				31	0,20	0,28	0,45	—	1,8	5,6
				22	0,17	0,24	0,33	—	1,4	4,1
					0,20	0,23	0,43	—	1,5	4,6
					±0,06	±0,05	±0,09	—	±0,6	
desgleichen im Fleck					0,42	—	0,50	—	4,5	
6162,390	Ca	15	$2s-2p_1$	100	0,76	0,25	0,96	26,0	6,2	19,0
				48	0,79	0,29	1,25	30,5	8,0	22,9
				31	0,70	0,32	1,00	28,4	7,1	22,5
				22	0,58	0,34	0,95	25,8	6,7	19,8
					0,71	0,30	1,04	27,7	7,0	21,3
					±0,08	±0,04	±0,15	± 2,2	±0,9	
desgleichen im Fleck					0,93	0,43	1,40	54,0	12,3	
6163,968	Ca	3	$3d_3-3p_2$	100	0,14	0,15	—[1]	—[1]	0,7	2,1
				48	0,26	0,23	—	—	1,9	6,0
				31	0,15	0,14	—	—	0,7	2,1
				22	0,15	0,36	—	—	2,1	5,4
				16	0,17	0,22	—	—	1,3	3,8
					±0,06	±0,10	—	—	±0,7	
desgleichen im Fleck					0,44	0,30	—	—	4,7	

[1] Enger Nachbar stört.

λ (Rowland)	El.	Int. (Row.)	Serie	Int.	$J_{abs.}$ m	v' Å.-E.	Basis Å.-E.	$\int n x\, dv$	$\int n x\, dv$ Halbw.	$J_{max} \cdot v'$
6166,651	Ca	5	$3d_3-3p_3$	100	0,20	0,23	0,50	5,6	1,6	4,6
				48	0,27	0,19	0,48	6,4	1,6	5,1
				31	0,18	0,19	0,60	5,2	1,1	3,4
				22	0,20	0,21	0,60	5,4	1,2	4,2
					0,21	0,21	0,54	5,6	1,4	4,4
					±0,04	±0,02	±0,06	±0,5	±0,3	
desgleichen im Fleck					0,37	0,22	0,77	10,0	2,6	
6169,249	Ca	6	$3d_2-3p_2$	100	0,32	0,27	0,55	21,2[1]	2,6	8,6
				48	0,36	0,27	0,57	25,0	3,2	9,7
				31	0,26	0,26	0,57	17,1	1,9	6,8
				22	0,24	0,23	0,52	16,7	1,8	5,5
					0,30	0,26	0,55	20,0	2,4	7,8
					±0,06	±0,02	±0,03	± 3,9	±0,7	
desgleichen im Fleck					0,48	0,28	0,65	35,2	3,9	
6169,778	Ca	7	$3d_1-3p_1$	100	0,39	0,22	0,45	—[1]	2,6	8,6
				48	0,41	0,30	0,56	—	3,8	10,2
				31	0,31	0,25	0,70	—	2,1	7,8
				22	0,27	0,31	0,63	—	2,6	5,9
					0,35	0,27	0,58	—	2,8	9,5
					±0,07	±0,04	±0,11	—	±0,7	
desgleichen im Fleck					0,55	0,21	0,70	—	4,8	
6200,527	Fe	6	—	100	0,22	0,26	0,68	6,8	1,7	5,7
				48	0,30	0,23	0,60	8,4	2,2	6,9
				31	0,22	0,22	0,58	6,0	1,6	4,9
				22	0,22	0,26	0,80	7,0	1,8	5,7
					0,24	0,24	0,66	7,0	1,8	5,8
					±0,04	±0,02	±0,10	±1,0	±0,3	
desgleichen im Fleck					0,39	0,26	0,61	11,5	3,7	
6219,494	Fe	6	$\bar{p}_2-\bar{d}_2^2$	100	0,21	0,16	0,46	4,5	1,2	3,4
				48	0,37	0,22	0,64	11,6	2,4	8,2
				31	0,25	0,24	0,64	7,8	1,9	6,0
				22	—	—	—	—	—	—
					0,28	0,21	0,58	8,0	1,8	5,9
					±0,08	±0,04	±0,10	± 3,6	±0,6	
desgleichen im Fleck					0,60	0,26	0,87	19,1	5,1	
6563,045	$H\alpha$	40	$2s-3p$	100	1,26	1,06	4,80	>222,2	46,4	133,6
				48	1,09	1,14	8,00	>226,4	46,8	124,3
				31	1,22	1,22	9,20	>263,6	53,2	148,8
				22	1,06	1,34	10,80	>284,6	50,8	142,0
				16	—	—	—	—	—	—
					1,16	1,19	8,20	>249,2	49,3	138,0
					±0,10	±0,12	±1,7	±30,0	±3,3	
desgleichen im Fleck					0,90	0,96	4,60	>139,0	30,8	

[1] λ 6169,249 und λ 6169,778 zusammen.

ausführlich mitgeteiltem Material sehr deutlich hervortritt. Ein photographisches Übergreifen des kontinuierlichen Spektrums in die Linie hinein dürfte die Ursache sein. In gleichem Maße verfälschend wirkt eine zu geringe Schwärzung. Die Linienmitte rückt schließlich in das Gebiet des Schwellenwertes der Platte, womit die Messungen illusorisch werden. Bei dem relativ steilen Gradienten der photographischen Platte im Roten ergibt sich also nur ein ziemlich geringer Expositionsspielraum, innerhalb dessen zuverlässige Werte erhalten werden können. Es ist wichtig, hierauf zu achten. Wir schätzen diesen Spielraum für die hier benutzte Spektralgegend auf keinesfalls mehr als etwa 1,5 m.

Es sei noch ein provisorischer Vergleich der Rowlandschen Intensitätsskale in dieser Spektralgegend mit den hier gefundenen Absorptionswerten gegeben, letztere ausgedrückt in Größenklassen und in Prozenten der Absorption.

Tabelle 3.

Rowland	J_{max} m	J_{max} %	Rowland	J_{max} m	J_{max} %
2	0,09	9	6	0,27	22,8
3	0,16	14,5	7	0,35	28
4	0,20	17	9	0,58	42
5	0,21	17,5	15	0,71	48

Eine genauere Festlegung ist natürlich nur an Hand eines viel umfangreicheren Materials möglich, geht aber im Augenblick noch über den Rahmen dieser vorläufigen Untersuchung hinaus. Linien der Rowlandschen Skale 0 und 00 lassen sich mit der hier eingestellten Empfindlichkeit des Photometers noch sehr wohl erkennen; ihre Intensität liegt sicherlich noch merklich unter einer Absorption von 5%.

Sonnenlinien, in denen auch nur 50% des umgebenden kontinuierlichen Spektrums absorbiert werden, gehören jedenfalls bereits zu den beträchtlich starken Absorptionen[1].

Neben der Maximalintensität läßt sich die Größe DE, ein Maß für die Linienbreite, relativ gut bestimmen. Selbst in einem recht linienreichen Teile des Spektrums läßt sich der Verlauf der Absorptionskurve bis zur Tiefe von DE oft noch gut verfolgen. Weiter hinauf zum Niveau des kontinuierlichen Spektrums werden die Störungen durch benachbarte Linien immer größer. Dem allgemeinen Gebrauch folgend, mag man DE als Halbwertsbreiten deuten, wenn auch die einfache

[1] H. Shapley, Harvard Coll. Obs. Bull. 805, 1924.

Übertragung des theoretischen Begriffes einer Dämpfungsgröße noch besonderer Überlegungen bedürfte. Die Halbwertsbreiten kommen erheblich viel größer heraus, als theoretisch zu erwarten wäre. Sie betragen für die schwachen bis etwa zu den mittelstarken Linien der Rowlandschen Skale in dieser Spektralgegend 0,2 bis 0,25 Å.-E. Die Zunahme der Halbwertsbreiten mit dem Fortschreiten in der Rowlandschen Skale ist sehr langsam. Erst für sehr starke Linien wird die Zunahme merklich. Die Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_α wird zu etwa 1,19 Å.-E. gefunden. Rowland gibt die Linienbreite, ohne die Ausläufer, zu 0,963 Å.-E. Die Genauigkeit der Bestimmung ist von der gleichen Größenordnung, wie bei den Maximalintensitäten. Der mittlere Fehler einer Messung liegt für mittelstarke Linien bei etwa $\pm$ 0,05 Å.-E. Die Breite von Sonnenlinien, eine Größe, die allerdings zunächst noch nicht identisch ist mit unserer Größe DE, haben C. Fabry und H. Buisson[1] gelegentlich interferometrisch auf photographischem Wege für einige Linien des Spektralgebietes bei λ 4400 bestimmt[2]. Ihre Breiten sind nur etwa halb so groß, als die hier gewonnenen Breiten DE. Das sehr langsame Ansteigen mit zunehmender Intensität zeigt sich auch bei ihren Messungen.

Tabelle 4 gibt die Intensitäten einiger Linien in Rowlandschen Stufen und die entsprechende Größe in Größenklassen, die gemessenen Breiten DE und die Breiten nach Fabry und Buisson in Å.-E.

Tabelle 4.

Rowland	J_{max} m	DE	Fabry und Buisson
1	—	—	0,07
2	0,09	0,21	0,08
3	0,16	0,20	0,10
4	0,20	0,23	0,11
5	0,21	0,22	0,13
6	0,27	0,24	0,14
7	0,35	0,27	—
8	—	—	0,16
15	0,71	0,30	—
(40	1,16	1,19	—)

Von einigen der benutzten Linien wurden die Breiten auch direkt unter dem Meßapparat bestimmt. Es ergaben sich sehr ähnliche Werte,

[1] Ch. Fabry und H. Buisson, Astrophys. Journ. **31**, 97, 1910.

[2] Im kurzwelligen Spektralbereich sind die Sonnenlinien im allgemeinen schmaler als im Roten.

wie sie Fabry und Buisson mitteilen. Für mittelstarke Linien liegt die Breite, wie sie das Auge unter dem Meßapparat auffaßt, bei etwa 0,13 Å.-E. und steigt für die stärkeren Linien nur sehr langsam an. Für H_α ergab sich eine allerdings ziemlich unsicher zu bestimmende Breite von 0,9 Å.-E.

Sehr viel weniger genau und zuverlässig fällt die Bestimmung der Basis FG aus. In den meisten Fällen wird ihre genaue Festlegung bei dem Linienreichtum des Sonnenspektrums auf Schwierigkeiten stoßen. Bei breiten Linien ist der Abfall der Absorption in weiter Entfernung von der Linienmitte ein derart langsamer, daß sich die Basis der Absorptionskurve überhaupt nur mit großer Willkür bestimmen läßt. Das Beispiel der weiter unten noch gesondert behandelten Linie H_α zeigt dies besonders deutlich. Bei geringer werdender Gesamtschwärzung des Spektrums scheint die Basis nicht unwesentlich zuzunehmen, vermutlich die gleiche photographisch-photometrische Erscheinung, die auch die schwächsten Linien erst bei genügender Aufhellung des gesamten Spektrums hervortreten läßt. Der außerordentlich flach verlaufende Gradient und die geringe Differenz der Schwärzungen lassen bei größerer Allgemeinschwärzung die weiten Ausläufer weder visuell noch im Photometer mehr merklich in Wirksamkeit treten. Schon beim direkten Messen der Linienbreite unter dem Meßapparat bemerkt man ja ein scheinbares Breiterwerden der Linien bei geringer werdender Allgemeinschwärzung.

In der als Basis angegebenen Größe FG läßt sich darum in vielen Fällen ein deutlicher Gang bemerken und die angegebenen Mittelwerte sind darum nicht immer korrekt. Sehr deutlich und charakteristisch für alle stark verbreiterten Linien ist die Erscheinung bei der H_α-Linie zu beobachten. In noch höherem Maße ist sie bei den ungewöhnlich stark verbreiterten H- und K-Linien vorhanden, die in einer späteren Arbeit behandelt werden sollen. Der mittlere Fehler in der Bestimmung der Basis geht öfter über $\pm 0{,}10$ Å.-E. hinaus, bei vielen Linien sind die Bestimmungen aber ganz unsicher.

Besonderes physikalisches Interesse kommt jedenfalls den von der Absorptionskurve umschlossenen Flächen zu, die ein Maß für die gesamte Absorption der betreffenden Linie darstellen. Soweit die Flächen nur relativ gemessen werden können, ist ihr Verhalten etwaigen anderen Linien der gleichen Serie gegenüber von Interesse. Zeichnet man aber die Intensitätskurven von Größenklassen um in Prozente der Absorption und ist das Gesetz der Energieverteilung des beobachteten kontinuierlichen Spektrums bekannt, so kann man aus der Fläche der in Prozenten

gezeichneten Absorptionskurve direkt die gesamte, von der untersuchten Linie absorbierte Energie bestimmen. Solche Bestimmungen für eine Reihe von Sonnenlinien sollen in einer Fortsetzung dieser Arbeit gegeben werden. Für den sehr hellen Fixstern Vega hat H. Shapley[1] die Intensität der Gesamtstrahlung verglichen mit der allein in den Absorptionslinien der Wasserstoffserie emittierten Strahlung. Er findet das Verhältnis 25 : 2. Wenn also der Stern nur noch im Lichte der Absorptionslinien des Wasserstoffs leuchten würde, hätte er immer noch eine photographische Helligkeit der 2,8-Größenklasse. Auf die Möglichkeit, die absolute, von einer Linie absorbierte Energie zu bestimmen, sobald für das kontinuierliche Spektrum das Strahlungsgesetz bekannt ist, hat schon C. H. Payne[2] hingewiesen. Für die Sonne kennen wir das Strahlungsgesetz für den größten Teil des Spektrums nach den Arbeiten Wilsings[3]. Das Gesetz folgt im weiten Bereich mit guter Annäherung der Planckschen Strahlungsformel für graue Strahler und die effektive Temperatur liegt bei etwa 6000°.

Das Verhalten der Gesamtabsorption wie auch der Halbwertsbreiten für die verschiedenen Linien einer Serie auch auf der Sonne zu studieren, wäre von beträchtlichem physikalischen Interesse. Leider liegen die meisten Glieder insbesondere der relativ gut bekannten Alkaliserien so weit im kurzwelligen Spektralbereich, daß sie wegen der Absorption in der Erdatmosphäre der Untersuchung nicht mehr zugänglich sind. Das Sonnenspektrum ist für derartige Untersuchung eigentlich nur im Wellenlängengebiet von λ 3500 bis etwa λ 8000 zugänglich.

Was die Einheit der angegebenen Flächengrößen angeht, so ist diese willkürlich gleich der umschlossenen Zahl von Quadratzentimetern gesetzt worden. Der Wert des Integrals ist doch nur bis auf einen unbestimmt bleibenden Faktor zu ermitteln. Bei den zugrunde liegenden Absorptionskurven sind die Abszissen im Maßstabe 0,1 Å.-E. gleich 1 cm gezeichnet worden, bei den Ordinaten ist 0,1 m gleich 1 cm.

Wegen der guten Bestimmbarkeit der Größe DE ist auch die von $DAEC$ umschlossene Fläche bestimmt worden, obwohl ihr eine unmittelbare physikalische Bedeutung wohl nicht zukommt. Wie zu erwarten, besitzt auch diese Größe einen sehr geringen mittleren Fehler von im allgemeinen nicht mehr als $\pm$ 0,5 qcm.

---

[1] H. Shapley, Harvard Coll. Obs. Bull. 805, 1924.

[2] C. H. Payne, Harvard Coll. Obs. Circ. 302, 1927.

[3] J. Wilsing, Publ. d. Astrophys. Obs. Potsdam **23**, Nr. 72, 1917; **24**, Nr. 74, 1919.

Diese Fläche ist etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ des ganzen Integrals $\int n\varkappa d\nu$ und vielleicht ein gutes Äquivalent für dieses, das sich in sehr vielen Fällen doch nur recht unsicher bestimmen läßt. C. H. Payne[1] schlägt als ein solches Äquivalent einfach die Tiefe der Absorptionskurve selber vor, vorausgesetzt, daß die Formen der Absorptionskurven einander sehr ähnlich sind, was in der Tat für die meisten gewöhnlichen Absorptionslinien und besonders für die Metallinien zuzutreffen scheint. In erster Näherung können die Kurven dann durch ein Dreieck mit den Ecken FAG angenähert werden.

Füchtbauer[2] hat im Anschluß an Voigts Formeln gezeigt, daß $\int n\varkappa d\nu$ proportional dem Produkt $(n\varkappa)_{max} \cdot \nu'$ gesetzt werden darf. Dieses Produkt, gebildet mit den leicht meßbaren beiden Größen $(n\varkappa)_{max}$ und ν', ist wohl ein sehr gutes Äquivalent für die große Mehrzahl der normalen Absorptionslinien. Und wenn man nun hinzunimmt, daß sich die Breiten der Linien, wie wir oben sahen, nur sehr langsam ändern, so ist in der Tat auch die Tiefe der Absorptionskurve ein gutes Äquivalent für die Gesamtabsorption.

Ein besonderes physikalisches Interesse beansprucht schließlich die allgemeine Gestalt und der Intensitätsabfall der Absorptionskurven. Leider wird ihre genaue Erfassung im Sonnenspektrum sehr bedeutend erschwert durch den schon wiederholt erwähnten Umstand, daß es fast eine Seltenheit ist, eine Sonnenlinie völlig ungestört durch benachbarte Linien aufzufinden. Am günstigsten liegen die Verhältnisse noch im langwelligen und relativ linienarmen Spektralgebiet, und selbst dort zählt das Rowlandsche Linienverzeichnis in der Umgebung fast jeder Linie auch andere schwache und schwächste Linien auf.

Der Verlauf von Absorptionskurven ist in letzter Zeit öfter Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. So haben u. a. C. Füchtbauer und W. Hofmann[3] die Hauptserienlinien des Cäsiums bearbeitet, von B. Trumpy[4] wurden die Hauptserienlinien des Natriums und die Quecksilberlinie λ 2537 untersucht. Minkowski[5] stellte Messungen an der D-Linie des Natriums an. Die Form der Absorptionskurven hat Minkowski in neuester Zeit ausführlich diskutiert. Eine Arbeit über die spektrale Intensitätsverteilung der D-Linie haben neuerdings ebenfalls

[1] C. H. Payne, Harvard Coll. Obs. Circ. 302.
[2] Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 323, 1920.
[3] Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, a. a. O.
[4] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925; **40**, 594, 1927.
[5] R. Minkowski, a. a. O.

R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt[1] veröffentlicht. In allen Fällen waren die Experimente so angelegt, daß die zur Auswertung der Beobachtungen erforderlichen Daten (Temperatur, Druck, Schichtdicke) bekannt waren. Dies ist für die Sonnenlinien nicht der Fall. Insbesondere hat die absorbierende Schicht eine zwar vermutlich außerordentlich große, aber jedenfalls unbekannte Dicke. Aus der Strahlung der Sonne folgt die effektive Temperatur der uns optisch zugänglichen Schichten zu etwa 6000°, wenn man die Plancksche Strahlungsformel zugrunde legt. Der Druck in jenen Schichten wird aus gewissen theoretischen Überlegungen heraus[2] zu etwa 10^{-4} Atm. anzunehmen sein. Über die genaue Verteilung von Druck und Temperatur in den einzelnen Schichten lassen sich aber zuverlässige Daten bisher noch nicht angeben.

Ein Grund, der wesentliche Abweichungen von allen theoretischen Formeln verursachen dürfte, wird in der beträchtlichen Dicke der absorbierenden Schicht zu suchen sein; denn die theoretischen Betrachtungen setzten im allgemeinen nur sehr geringe Schichtdicken voraus. Es ist bekannt, daß die Absorptionslinien, besonders die stärkeren, auf der Sonne und den Sternen viel breiter gefunden werden, als theoretisch zu erwarten ist[3]. Wenn man annimmt, daß der Absorptionskoeffizient proportional der Intensität der Emission ist, so ergibt sich, daß die Absorptionskurve einer Linie nicht den gleichen spiegelbildlichen Verlauf hat wie die Emissionskurve. Das allgemeine Gesetz der Absorption lautet:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha d}, \tag{70}$$

worin α den Absorptionskoeffizienten und d die Schichtdicke bedeutet. Die Form der Absorptionskurve ist aber sehr wesentlich durch den Maximalwert des Produkts αd bestimmt, wie Lau[4] gezeigt hat, und im besonderen lassen sich ihre teilweise außerordentlichen Breiten damit vollständig erklären.

Es ist in der vorliegenden Arbeit davon Abstand genommen worden, die gewonnenen zahlreichen Absorptionskurven durch irgendwelche theoretische Annahmen, denen eine zuverlässige Bedeutung im Augenblick doch noch nicht zukommen würde, mit den zusammengestellten theoretischen Vorstellungen in Einklang bringen zu wollen.

Einen sehr brauchbaren Ausdruck für den Vergleich mit gewissen theoretischen Vorstellungen gibt die oben angeführte Formel (61) von

[1] R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, a. a. O.
[2] R. A. Fowler und E. A. Milne, Month. Not. **83**, 403, 1923; **84**, 499, 1924.
[3] E. O. Hulburt, Journ. Franklin Inst. **201**, 777, 1926, Nr. 6.
[4] E. Lau, Phys. ZS. **27**, 870, 1926.

Voigt wieder, wie sie auch Minkowski[1] und neuerdings Hasche, Polanyi und Vogt[2] benutzt haben.

In den Fig. 3 bis 5 ist der Verlauf von drei ausgewählten Absorptionskurven des Sonnenspektrums wiedergegeben. Die Abszissen sind Å.-E. $\cdot 10^{-1}$, die Ordinaten Prozente der Absorption, wobei das Maximum der Absorption stets gleich 100 % gesetzt wurde. Die drei Linien sind H_α, eine Ca-Linie λ 6122,434 und die Fe-Linie λ 6200,527. Die ent-

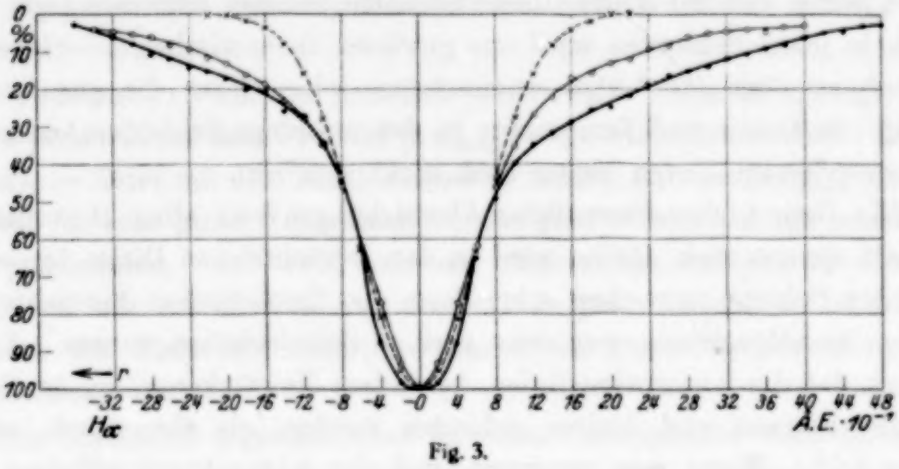


Fig. 3.

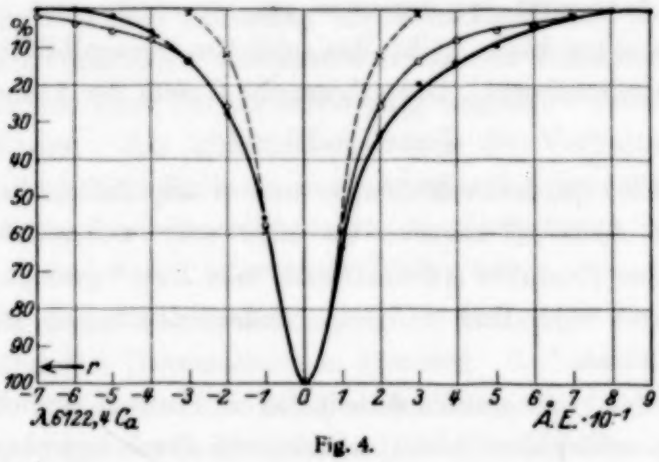


Fig. 4.

sprechenden Intensitäten bei Rowland betragen 40, 10 und 6; die hier photometrisch gemessenen Werte liegen bei 1,15 m (65 %), 0,74 m (50 %) und 0,26 m (21 %). Die Kurven sind Mittelwertskurven aus mehreren Einzelkurven. In den gleichen Maßstäben sind zwei Kurven darübergezeichnet. Die gestrichelt gezeichnete ist berechnet mit dem durch Formel (57) ausgedrückten Gesetz, also einem Intensitätsabfall exponentiell

[1] R. Minkowski, a. a. O.

[2] R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, a. a. O.

mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz, wie es die reine Dopplerverbreiterung bei Zugrundelegung des Maxwellschen Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung fordern würde. Rein algebraisch wird gefordert, daß die durch die Formel (57) dargestellte Kurve durch die Punkte A und E bzw. D (Fig. 1) der vorgegebenen Kurve gehen solle. Die andere Kurve stellt das Gesetz der Formel (18) unter den gleichen Forderungen dar. Der Gang des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ geht hier umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz, entspricht also dem Gesetz der natürlichen Breite (Dämpfung) oder dem Vorhandensein von Stoßdämpfung.

Man bemerkt, daß bei einer so sehr verbreiterten Linie wie H_a die weiten Ausläufer der Absorptionskurve durch ein Gesetz von der Form

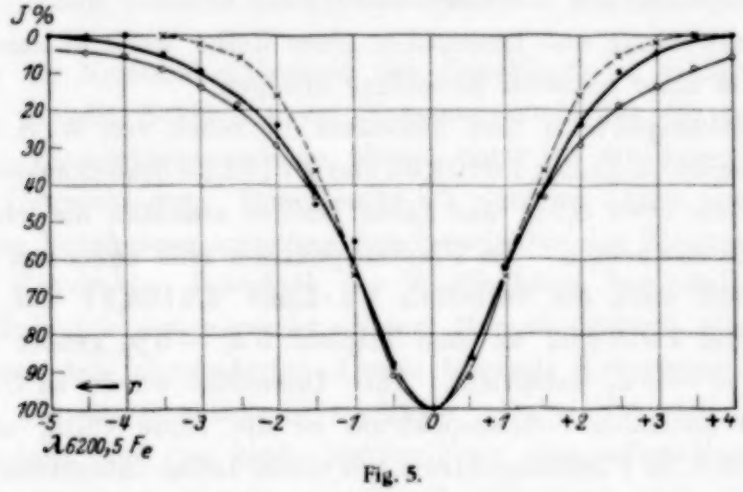


Fig. 5.

der Dopplerverbreiterung nicht mehr dargestellt werden können. In der Tat kann die Dopplerverbreiterung, wie die theoretische Überlegung zeigt, in hinreichendem Abstande von der Linienmitte nicht mehr merklich sein. Infolge des äußerst langsamen Abfalls der Resonanzkurve können die Absorptionslinien an ihrer Basis ganz außerordentlich breit werden. Es ist interessant, daß die letzterwähnte Kurve die beobachtete Absorptionskurve für H_a gerade in ihrem äußerst langsamen Abfall überraschend gut darstellt. Die beobachtete Kurve für H_a verläuft nicht beiderseitig symmetrisch. Der etwas flachere Abfall nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin ist auf allen Aufnahmen zu bemerken und wohl sicherlich reell. Das Rowlandsche Verzeichnis zählt eine Linie an der fraglichen Stelle nicht auf. Die Asymmetrie der Intensitätskurve hat ihre Ursache jedenfalls in der Feinstruktur der H_a-Linie selber; die beiden Hauptkomponenten dieses engen Dubletts haben einen

Abstand von etwa 0,13 Å.-E. Die stärkere Komponente liegt nach der kurzwelligen Seite hin [1].

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die ziemlich starke und breite Ca-Linie λ 6122, die sich ebenfalls in den Ausläufern ihrer Absorptionskurve sehr gut durch die Resonanzkurve darstellen läßt.

Die Linie λ 6200 stellt den normalen Fall einer mäßig starken und gewöhnlichen Metallinie dar. Sie läßt sich durch beide Formeln recht gut annähern. Es erscheint fast, als ob die Verbreiterung nach der Formel (57) (Doppler) die bessere Darstellung ergäbe. Allein es ist zu bedenken, daß bei dieser mäßig starken Linie die weiten Ausläufer nur noch einen sehr geringen Schwärzungsunterschied gegen die allgemeine Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums besitzen, so daß sie photometrisch wahrscheinlich überhaupt nicht mehr erfaßbar sind.

Die Auswertung und Diskussion einer Reihe weiterer auserwählter Linien soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Im Fleckenspektrum sind besonders die schon von W. S. Adams [2] hervorgehobenen Ca-Linien λ 6102,94 und λ 6162,39 bemerkenswert, deren Intensitäten um etwa 0,3 m und deren Breiten ebenfalls um ganz erhebliche Beträge anwachsen. Im Fleckenspektrum tritt außerdem in dieser Spektralgegend auch die verbotene Ca-Linie λ 6156,31 auf, die mit λ 6166,75 und λ 6164,02 zu dem Triplett $3\,d_i - 3\,p_j$ gehört und dem Übergang $3\,p_1 - 3\,d_3$ entspricht. Ihre Intensität wurde zu 0,09 m gefunden. Im normalen Sonnenspektrum ist die Linie völlig unsichtbar und erhebt sich im Fleckenspektrum mit einem Intensitätsunterschied von rund 10 % gegen den kontinuierlichen Grund. Unsere Größe ν' wird für λ 6156,31 zu 0,32 Å.-E., die Basis 0,37 Å.-E., $\int n\varkappa d\nu = 3{,}1$, $\int\limits_{\text{Halbw.}} n\varkappa d\nu = 1{,}4$. Sehr ähnlich den Ca-Linien verhalten sich die beiden Na-Linien λ 6154,44 und λ 6160,96. Adams schätzt ihr Stärkerwerden im Fleckenspektrum auf etwa 6 Einheiten der Rowlandschen Skale; also eine ganz ähnliche Größenordnung, wie wir sie hier mit einem Anstieg um etwa 0,20 m finden.

Die gesamte Balmerserie des Wasserstoffs ist im Fleckenspektrum in sehr veränderlicher Weise geschwächt, während die meisten anderen Absorptionslinien sonst verstärkt erscheinen. Die Schwächung nimmt nach den kürzeren Wellen hin stark zu. Die vorliegenden Messungen zeigen eine sehr deutliche Abschwächung von H_α im Betrage von etwa $^1/_4$ Größenklasse.

[1] G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.
[2] W. S. Adams, Contr. Solar Observ. Mt. Wilson **2**, 111, Nr. 40.

Die Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 29. Juni 1927.)

Die Einführung der dem Fundamentaltensor $\gamma_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \varepsilon^2 g_\mu g_\nu$ entsprechenden Riemannschen Krümmung Ω in die Weltfunktion führt entweder zu keinen elektromagnetischen Feldgleichungen oder zu recht verwickelten Gravitationsgleichungen.

Um die Nichtumkehrbarkeit des Zeitablaufs zu erklären und eine Aussicht für die Erklärung des Massenunterschiedes der positiven und negativen Elementarquanten zu bieten, hatte ich ein komplexes Linienelement vorgeschlagen. Dabei hatte ich zunächst davon abgesehen, eine organische Verbindung zwischen den Invarianten des Elektromagnetismus und der Gravitation innerhalb der Weltfunktion herzustellen. Im folgenden habe ich nun versucht, diesem Mangel dadurch abzuhelfen, daß ich die aus dem abgeänderten Ansatz folgende Krümmung Ω als Argument in die Weltfunktion $\mathfrak{W}$ einführte. Dabei hat sich das Ergebnis herausgestellt, daß eine bloße Abhängigkeit dieser Funktion von Ω den Elektromagnetismus ebenso ausschließt, wie wenn man nur die ungeänderte Riemannsche Krümmung $\mathfrak{R}$ berücksichtigt. Anders wird das erst, wenn man beide Größen nebeneinander als Argumente in $\mathfrak{W}$ einsetzt; doch gelangt man dann leider nicht zu einfach gebauten Gravitationsgleichungen. Dies Ergebnis steht in Gegensatz zu den einfachen Folgerungen, die O. Klein[1] aus seinem dem meinen entsprechenden Ansatz für $\gamma_{\mu\nu}$ zieht, aber unter Berücksichtigung von fünf Ausdehnungen. Diese Einführung einer fünften Dimension widerstreitet meinem Empfinden, weil sie in die Welt neben Raum und Zeit noch ein Drittes setzt, das vielleicht mit ihnen verwandt, aber doch nicht aus ihnen zu erklären ist. Zudem erscheinen die Ansätze für die γ_{0i} in der Kleinschen Arbeit (und in seinem von Kaluza stammenden Vorbild[2]) nicht von Willkür

[1] O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.

[2] Th. Kaluza, Zum Unitätsproblem der Physik. Berl. Ber. 1921, S. 966.

frei. Zur Klärung der Frage, ob man mit vier Ausdehnungen bei der Erklärung der Weltzusammenhänge auskommt, mögen die folgenden Zeilen einen Beitrag liefern.

Um die Feldgleichungen abzuleiten, die durch Aufnahme der Invariante Ω in die Weltfunktion entstehen, transformiert man am besten die Gleichungen, die sich bei bloßer Abhängigkeit der Weltfunktion von der Riemannschen Krümmung $\mathfrak{K}$ ergeben, indem man das $g_{\mu\nu}$-System durch das der

$$\gamma_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \frac{e^2}{m^2}\varphi_\mu \varphi_\nu \text{ *}$$

ersetzt. Es sei also zunächst die Weltfunktion nur von $\mathfrak{K}$, aber in ganz beliebiger Weise abhängig. Durch Variation der $g^{\varrho\sigma}$ erhält man dann in bekannter Weise die Feldgleichungen der Gravitation:

$$W_{\varrho\sigma} = \frac{\partial \mathfrak{W}\sqrt{G}}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \mathfrak{W}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\frac{\partial \mathfrak{W}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}} = 0. \quad (1)$$

Formt man diese nach dem von mir früher[1] angewendeten Verfahren um, so erhält man

$$W_{\varrho\sigma} = \frac{1}{2\sqrt{G}}\left(\mathfrak{W} - \mathfrak{K}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}\right)\left[\frac{\partial G}{\partial g^{\varrho\sigma}}\right] + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}\left[\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right] - \frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} - 2\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right]$$

$$+ \frac{\partial^2 \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\left[\frac{\partial \mathfrak{K}\sqrt{G}}{\partial \frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right] = 0. \quad (2)$$

---

* Vgl. meine Arbeit: Die Änderung der Riemannschen Krümmung usw. ZS. f. Phys. **40**, 255, 1926, Gleichung (4) auf S. 256.

[1] Z. B. E. Reichenbächer, Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals usw. Ebenda **22**, 157, 1924, auf S. 160.

Die Werte der in eckigen Klammern stehenden Ausdrücke entnehme ich aus meiner Arbeit[1]: Eine neue Erklärung des Elektromagnetismus auf S. 234 f.

$$\frac{\partial G}{\partial g^{\varrho\sigma}} = -(2-g^{\sigma}_{\varrho})\,G,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}} + \frac{\partial^2}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}}$$

$$= (2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left(K_{\varrho\sigma} - \frac{\mathfrak{R}}{2}g_{\varrho\sigma}\right),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}} - 2\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}} = (2-g^{\sigma}_{\varrho})\left[g_{\varrho\sigma}\frac{\partial\sqrt{G}\,g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^{\lambda}} + \sqrt{G}\left\{\begin{matrix}\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\right],$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}} = (2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[\frac{g^{\varkappa}_{\varrho}g^{\lambda}_{\sigma} + g^{\lambda}_{\varrho}g^{\varkappa}_{\sigma}}{2} - g^{\varkappa\lambda}g_{\varrho\sigma}\right]$$

$$-\frac{\partial \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^{\varkappa}}\left[\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}} - 2\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}}\right] + \frac{\partial^2 \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}\frac{\partial \mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}}$$

$$= (2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[\frac{\partial^2 \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^{\varrho}\partial x^{\omega}} - \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\frac{\partial \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}}{\partial x^{\varkappa}} - g_{\varrho\sigma}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right].$$

Setzt man diese Werte in Gleichung (2) ein, so erhält man

$$W_{\varrho\sigma} = (2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[K_{\varrho\sigma}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} - g_{\varrho\sigma}\left(\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right) + \left(\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right)_{\sigma}\right]. \tag{3}$$

Hierin soll, wie auch künftighin, die Einklammerung mit dem unteren Zeiger $\mathfrak{s}$ die kovariante Differentiation nach x^{σ} bedeuten, also

$$\left(\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right)_{\sigma} = \frac{\partial^2}{\partial x^{\varrho}\partial x^{\omega}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}} - \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}.$$

[1] ZS. f. Phys. **13**, 221, 1923.

Natürlich ist an dieser Stelle σ mit ϱ vertauschbar. Aus Gleichung (3) ergibt sich also

$$\delta \int \mathfrak{W}(\mathfrak{K}) \sqrt{G}\, dx = \int (2 - g_\varrho^\varrho) \sqrt{G} \left[K_{\varrho\sigma} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} - g_{\varrho\sigma} \left(\frac{1}{2} \mathfrak{W} + \mathfrak{Div}\ \mathfrak{Grad} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} \right) + \left(\frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}}{\partial x^\varrho} \right)_\sigma \right] \delta g^{\varrho\sigma}\, dx.$$

Für das Folgende ist es bequemer, die Stellung der Zeiger zu vertauschen, was einfach mit Hilfe der Gleichung

$$\delta g^{\mu\nu} = - g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} \delta g_{\varrho\sigma}$$

geschieht. So erhält man

$$\delta \int \mathfrak{W}(\mathfrak{K}) \sqrt{G}\, dx = - \int (2 - g_\varrho^\varrho) \sqrt{G} \left[K^{\varrho\sigma} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} - g^{\varrho\sigma} \left(\frac{1}{2} \mathfrak{W} + \mathfrak{Div}\ \mathfrak{Grad} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} \right) + g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} \left(\frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}}{\partial x^\mu} \right)_\nu \right] \delta g_{\varrho\sigma}\, dx. \tag{4}$$

Diese Gleichung transformiere man nun aus dem $g_{\mu\nu}$- in das $\gamma_{\mu\nu}$-System, in dem sie natürlich ebenso richtig ist, da sie für ein beliebiges System von Fundamentalkomponenten gültig ist. Dabei ist natürlich nur nach meiner Arbeit über die Riemannsche Krümmung zu ersetzen

$$g_{\varrho\sigma} \text{ durch } \gamma_{\varrho\sigma} = g_{\varrho\sigma} - \varepsilon^2 \varphi_\varrho \varphi_\sigma,$$

$$g^{\varrho\sigma} \text{ durch } \gamma^{\varrho\sigma} = g^{\varrho\sigma} + \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2 \mathfrak{P}} \varphi^\varrho \varphi^\sigma *$$

$$G \text{ durch } \Gamma = G (1 - \varepsilon^2 \mathfrak{P}) **,$$

also

$\mathfrak{Div}\ \mathfrak{Grad}\ \mathfrak{a}$ durch $\overline{\mathfrak{Div}\ \mathfrak{Grad}\ \mathfrak{a}}$

$$= \frac{1}{\sqrt{G (1 - \varepsilon^2 \mathfrak{P})}} \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} \sqrt{G (1 - \varepsilon^2 \mathfrak{P})} \left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2 \varphi^\varkappa \varphi^\lambda}{1 - \varepsilon^2 \mathfrak{P}} \right) \frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda},$$

$\mathfrak{K}$ durch Ω [1], ferner

$$\left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \varkappa \end{matrix} \right\} \text{ durch } \overline{\left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \varkappa \end{matrix} \right\}} = \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \varkappa \end{matrix} \right\} - \Phi^\varkappa_{\mu\nu}.$$

---

* A. a. O. Gleichung (6) auf S. 256. Dabei bedeutet $\mathfrak{P} = g^{\varkappa\lambda} g_\varkappa g_\lambda$.

** A. a. O. Gleichung (5) auf S. 256, ε werde hier wie überall als Abkürzung für e/m gebraucht.

[1] Es ist nicht nötig, auf die Zusammensetzung von Ω nach Gleichung (11) (a. a. O. S. 269) zurückzugreifen.

Obwohl das Christoffelsymbol $\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\}$ bekanntlich kein Tensor ist, erweist sich die Differenz der beiden Symbole

$$\Phi^{\varkappa}_{\mu\nu} = \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \overline{\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\}} \tag{5}$$

als ein solcher, wie die folgende Durchrechnung zeigt:

$$\begin{aligned}\Phi^{\varkappa}_{\mu\nu} = {} & \frac{g^{\varkappa\lambda}}{2}\left[\frac{\partial g_{\mu\lambda}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial g_{\nu\lambda}}{\partial x^{\mu}} - \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}\right] \\ & - \frac{1}{2}\left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2 \varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}}{1-\varepsilon^2 \mathfrak{P}}\right)\left[\frac{\partial g_{\mu\lambda}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial g_{\lambda\nu}}{\partial x^{\mu}} - \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\lambda}}\right. \\ & \left. - \varepsilon^2(\varphi_{\mu} f_{\lambda\nu}{}^{*} + \varphi_{\nu} f_{\lambda\mu}) - \varepsilon^2 \varphi_{\lambda}\left(\frac{\partial \varphi_{\mu}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}\right)\right],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi^{\varkappa}_{\mu\nu} = {} & \frac{\varepsilon^2}{2}\left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2 \varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}}{1-\varepsilon^2 \mathfrak{P}}\right)(\varphi_{\mu} f_{\lambda\nu} + \varphi_{\nu} f_{\lambda\mu}) \\ & + \frac{\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2 \mathfrak{P})}\varphi^{\varkappa}\left(\frac{\partial \varphi_{\mu}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}\right) - \frac{\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2 \mathfrak{P})}\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda} \cdot 2\left[\begin{matrix}\mu\nu\\ \lambda\end{matrix}\right].\end{aligned}$$

Da $\varphi^{\lambda}\left[\begin{matrix}\mu\nu\\ \lambda\end{matrix}\right]$ durch $\varphi_{\lambda}\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \lambda\end{matrix}\right\}$ ersetzt werden kann, erhält man

$$\begin{aligned}\Phi^{\varkappa}_{\mu\nu} = {} & \frac{\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2 \mathfrak{P})}\varphi^{\varkappa}[(\varphi_{\mu})_{\nu} + (\varphi_{\nu})_{\mu}] \\ & + \frac{\varepsilon^2}{2}\left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2 \varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}}{1-\varepsilon^2 \mathfrak{P}}\right)(\varphi_{\mu} f_{\lambda\nu} + \varphi_{\nu} f_{\lambda\mu}).\end{aligned} \tag{6}$$

Hierin bedeutet wieder $(\varphi_{\mu})_{\nu}$ die kovariante Ableitung:

$$(\varphi_{\mu})_{\nu} = \frac{\partial \varphi_{\mu}}{\partial x^{\nu}} - \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \lambda\end{matrix}\right\}\varphi_{\lambda}.$$

Weiter ist zu beachten, daß auch

$$\left(\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{R}}\right)_{\nu} \text{ durch } \left(\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Sigma_{\cdot}}\right)_{\bar{\nu}} = \frac{\partial^2 \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Sigma_{\cdot}}}{\partial x^{\mu}\partial x^{\nu}} - \left(\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \Phi^{\varkappa}_{\mu\nu}\right)\frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Sigma_{\cdot}}}{\partial x^{\varkappa}}$$

ersetzt werden muß. Endlich ist noch zu ändern

$$\begin{aligned}K_{\mu\nu} \text{ in } Q_{\mu\nu} = {} & -\frac{\partial\left(\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \Phi^{\varkappa}_{\mu\nu}\right)}{\partial x^{\varkappa}} + \frac{\partial^2 \lg \sqrt{G(1-\varepsilon^2 \mathfrak{P})}}{\partial x^{\mu}\partial x^{\nu}} \\ & + \left(\left\{\begin{matrix}\mu\varkappa\\ \lambda\end{matrix}\right\} - \Phi^{\lambda}_{\mu\varkappa}\right)\left(\left\{\begin{matrix}\nu\lambda\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \Phi^{\varkappa}_{\nu\lambda}\right) - \left(\left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \Phi^{\varkappa}_{\mu\nu}\right)\frac{\partial \lg \sqrt{G(1-\varepsilon^2 \mathfrak{P})}}{\partial x^{\varkappa}}.\end{aligned}$$

---

* $f_{\lambda\nu} = \frac{\partial \varphi_{\lambda}}{\partial x^{\nu}} - \frac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\lambda}}$.

Daraus folgt

$$Q_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\Phi^\varkappa_{\mu\nu} + \frac{\partial^2 \lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu \partial x^\nu} - \left\{\begin{matrix}\mu\varkappa\\ \lambda\end{matrix}\right\}\Phi^\varkappa_{\nu\lambda} - \left\{\begin{matrix}\nu\lambda\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\Phi^\lambda_{\mu\varkappa}$$
$$+ \Phi^\varkappa_{\nu\lambda}\Phi^\lambda_{\mu\varkappa} - \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\varkappa} + \Phi^\varkappa_{\mu\nu}\frac{\partial \lg\sqrt{G}}{\partial x^\varkappa}$$
$$+ \Phi^\varkappa_{\mu\varrho}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\varkappa};$$

$$Q_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + (\Phi^\varkappa_{\mu\nu})_\varkappa + \Phi^\varkappa_{\nu\lambda}\cdot\Phi^\lambda_{\mu\varkappa}$$
$$+ \left(\frac{\partial \lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\right)_\nu + \Phi^\varkappa_{\mu\nu}\frac{\partial \lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\varkappa}. \qquad (7)$$

So erhält man aus Gleichung (4):

$$\delta\int \mathfrak{W}(\Omega)\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\,dx$$
$$= -\int (2-g^\sigma_\varrho)\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\Big\{\gamma^{\varrho\mu}\gamma^{\sigma\nu}\left[Q_{\mu\nu}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega} + \left(\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)_\nu\right.$$
$$\left. + \Phi^\varkappa_{\mu\nu}\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\partial x^\varkappa}\right] - \gamma^{\varrho\sigma}\left(\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \overline{\mathfrak{Div}\ \mathfrak{Grad}}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)\Big\}(\delta g_{\varrho\sigma} - \varepsilon^2\delta\varphi_\varrho\varphi_\sigma)\,dx. \qquad (8)$$

Hierin ist zu beachten, daß als zu variierende Zustandsgrößen nur die $\gamma_{\varrho\sigma}$ oder an ihrer Stelle die $\gamma^{\varrho\sigma}$ und nicht etwa noch daneben die elektromagnetischen Potentiale φ_σ auftreten, deshalb führt auch Gleichung (8) nur zu Gravitationsfeldgleichungen, aber in dem System der $\gamma_{\varrho\sigma}$, und nicht zu elektromagnetischen Feldgleichungen. Das ist erst bei anderem Bau der Weltfunktion möglich. Um für diesen Fall die Gleichung (8) ausnutzen zu können, sei daran erinnert, daß deren linke Seite nach den Variationsgesetzen geschrieben werden kann:

$$\delta\int \mathfrak{W}(\Omega)\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\,dx = \int\Big[\Big(\mathfrak{W} - \Omega\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\Big)\frac{\partial\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}$$
$$+ \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\frac{\partial\Omega\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\frac{\partial\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\frac{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right)$$
$$\left. + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\frac{\partial\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\frac{\partial^2\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)\right]\delta\gamma^{\varrho\sigma}\,dx. \qquad (9)$$

Stellt man nun die rechte Seite der Gleichung (8) wieder von den $\delta\gamma_{\varrho\sigma}$ auf die $\delta\gamma^{\varrho\sigma}$ um, so erhält man wegen der Willkür der Wahl der $\delta\gamma^{\varrho\sigma}$ die Folgerung

$$\begin{aligned}
&\left(\mathfrak{W}-\Omega\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)\frac{\partial\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}+\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}\\
&\quad-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\dfrac{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right)+\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\dfrac{\partial^2\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}}\right)\\
&=(2-g^\sigma_\varrho)\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\left[Q_{\varrho\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}+\left(\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)_\sigma+\Phi^\varkappa_{\varrho\sigma}\,\frac{\partial\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\partial x^\varkappa}\right.\\
&\quad\left.-\gamma_{\varrho\sigma}\left(\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}+\overline{\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)\right].
\end{aligned}\tag{10}$$

Diese Gleichung, die nur eine Übertragung einer entsprechenden aus dem $g_{\mu\nu}$- in das $\gamma_{\mu\nu}$-System ist, gilt unabhängig von der Wahl der Weltfunktion.

Nun sei diese so gegeben, daß der Elektromagnetismus ermöglicht wird. Dann muß sie anders als in Gleichung (8) lauten. Der einfachste Fall ist offenbar der, daß in dieser der Faktor $\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}$ weggelassen wird, so daß das Wirkungsintegral einfach $\int\mathfrak{W}(\Omega)\sqrt{G}\,dx$ lautet. Jetzt muß aber vorausgesetzt werden, daß neben den $\gamma^{\varrho\sigma}$ noch die φ_σ als selbständige Zustandsgrößen, die auch beliebig variiert werden können, auftreten. Dann kann ähnlich wie in Gleichung (9) entwickelt werden:

$$\begin{aligned}
\partial\int\mathfrak{W}(\Omega)\sqrt{G}\,dx=\int\Big\{&\left[\left(\mathfrak{W}-\Omega\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}+\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}\right.\\
&\left.-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G}}{\partial\dfrac{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right)+\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G}}{\partial\dfrac{\partial^2\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}}\right)\right]\cdot\delta\gamma^{\varrho\sigma}\\
&+\left[\left(\mathfrak{W}-\Omega\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\right)\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial\varphi_\sigma}+\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G}}{\partial\varphi_\sigma}\right.\\
&\left.\left.-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\,\frac{\partial\Omega\sqrt{G}}{\partial\dfrac{\partial\varphi_\sigma}{\partial x^\varkappa}}\right)+\cdots\right]\delta\varphi_\sigma\right\}dx.
\end{aligned}\tag{11}$$

Diese Gleichung gestalte man so um, daß Gleichung (10) benutzbar wird:

$$
\begin{aligned}
\delta \int \mathfrak{W}(\Omega) \sqrt{G}\, dx = \int \Bigg\{ \Bigg[& \left(\mathfrak{W} - \Omega \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2 \mathfrak{P}}} \frac{\partial \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}\right. \\
& \left. + \frac{\varepsilon^2 \sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}\right) + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}\right. \\
& \left. + \frac{\varepsilon^2 \Omega \sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}\right) - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right) \\
& + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial^2 \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right)\Bigg] \cdot \delta \gamma^{\varrho\sigma} \\
& + \Bigg[\left(\mathfrak{W} - \Omega \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \varphi_\sigma} + \frac{\varepsilon^2 \sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \varphi_\sigma}\right) \\
& + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \varphi_\sigma} + \frac{\varepsilon^2 \Omega \sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \varphi_\sigma}\right) \\
& - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x^\varkappa}}\right) \cdots \Bigg] \delta \varphi_\sigma \Bigg\} dx \\
= \int dx \Bigg\{ \Bigg(& \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}} \Bigg[\left(\mathfrak{W} - \Omega \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\right) \frac{\partial \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}} \\
& + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right) \\
& + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial^2 \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right)\Bigg] + \frac{\mathfrak{W} \varepsilon^2 \sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \gamma^{\varrho\sigma}} \\
& - \Bigg[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} \frac{\partial \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}}{\partial x^\varkappa} \\
& - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega \sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial \frac{\partial^2 \gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}} \frac{\partial^2 \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}
\end{aligned}
$$

$$-2\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{S}}\frac{\partial \mathfrak{S}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\frac{\partial^2\gamma^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)\cdot\frac{\partial\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}}{\partial x^\varkappa}\Bigg]\Bigg)\delta\gamma^{\varrho\sigma}$$

$$+\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\left[\left(\mathfrak{W}-\mathfrak{S}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{S}}\right)\frac{\partial\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\varphi_\sigma}\right.\right.$$

$$\left.+\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{S}}\frac{\partial\mathfrak{S}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\varphi_\sigma}-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{S}}\frac{\partial\mathfrak{S}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\frac{\partial\varphi_\sigma}{\partial x^\varkappa}}\right)\cdots\right]$$

$$\left.+\frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2\sqrt{G}}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial\varphi_\sigma}-\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{S}}\frac{\partial\mathfrak{S}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}}{\partial\frac{\partial\varphi_\sigma}{\partial x^\varkappa}}\frac{\partial\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}}{\partial x^\varkappa}-\cdots\right]\right)\delta\varphi_\sigma\Bigg\}. \quad (12)$$

Der Inhalt der ersten eckigen Klammer ist nach Gleichung (10) zu ersetzen, der der zweiten entsteht aus (vgl. S. 519):

$$\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\cdot\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}-\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\frac{\partial^2\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}-2\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}$$

$$=\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\left[\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}-\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\cdot\frac{\partial^2\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}-2\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)\cdot\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right]$$

$$-2\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\lambda}\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\mathfrak{R}\sqrt{G}}{\partial\frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}=-(2-g^\sigma_\varrho)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\sqrt{G}\left\{\left(\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varrho}\right)_\sigma\right.$$

$$\left.-g_{\varrho\sigma}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\mathfrak{a}\right\}-(2-g^\sigma_\varrho)\sqrt{G}\left\{\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\sigma}\right.$$

$$\left.+\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\sigma}\cdot\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\varrho}-2\,g_{\varrho\sigma}g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\varkappa}\cdot\frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right\}$$

$$=-(2-g^\sigma_\varrho)\sqrt{G}\left\{\left(\frac{\partial\mathfrak{a}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho}\right)_\sigma-\mathfrak{a}\left(\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}}{\partial x^\varrho}\right)_\sigma\right.$$

$$\left.-g_{\varrho\sigma}\left[\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\left(\mathfrak{a}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\right)-\mathfrak{a}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{R}}\right]\right\}$$

durch Transformation aus dem $g_{\mu\nu}$- in das $\gamma_{\mu\nu}$-System für $\mathfrak{a} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}$.

Bei dieser Transformation ist selbstverständlich die Funktion $\mathfrak{a}$ nicht mit umzuformen. So erhält man für den Inhalt der zweiten eckigen Klammer in Gleichung (12)

$$-(2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\left\{\left(\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varrho}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)_{\sigma}+\Phi^{\varkappa}_{\varrho\sigma}\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varkappa}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right.$$
$$-\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\left[\left(\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varrho}}\right)_{\sigma}+\Phi^{\varkappa}_{\varrho\sigma}\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varkappa}}\right]$$
$$\left.-\gamma_{\varrho\sigma}\left[\overline{\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}}\,\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}-\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\,\overline{\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}\right]\right\}.$$

Die beiden letzten eckigen Klammern in (12) verschwinden identisch; denn sie unterscheiden sich von den beiden ersten dadurch, daß sie φ_{σ} statt $\gamma^{\varrho\sigma}$ als unabhängige Variable enthalten. Nun ist aber, wie schon betont, der Integrand von Gleichung (8) von φ_{σ} neben $\gamma^{\varrho\sigma}$ unabhängig; daraus ergibt sich zunächst, daß die dritte eckige Klammer verschwindet. Das gleiche gilt dann auch für die vierte, wovon man sich überzeugen kann, wenn man $\mathfrak{W}$ in Gleichung (8) mit einem von $\mathfrak{Q}$ unabhängigen Skalar $\mathfrak{a}$ multipliziert. So ergibt die Gleichung (12)

$$\delta\int\mathfrak{W}(\mathfrak{Q})\sqrt{G}\,dx=\int dx\sqrt{G}\left\{(2-g^{\sigma}_{\varrho})\left[Q_{\varrho\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}\right.\right.$$
$$+\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\left(\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varrho}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)_{\sigma}+\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\Phi^{\varkappa}_{\varrho\sigma}\frac{\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\partial x^{\varkappa}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}$$
$$-\gamma_{\varrho\sigma}\left(\frac{1}{2}\mathfrak{W}+\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\overline{\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}}\,\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{Q}}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)$$
$$\left.\left.+\frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial\gamma^{\varrho\sigma}}\right]\delta\gamma^{\varrho\sigma}+\frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial\varphi_{\sigma}}\delta\varphi_{\sigma}\right\}. \qquad (13)$$

Zum Zweck der Trennung der Gravitations- und Elektrizitätsgleichungen ersetze man zunächst wieder $\delta\gamma^{\varrho\sigma}$ durch $-\gamma^{\varrho\mu}\gamma^{\sigma\nu}\delta\gamma_{\mu\nu}$, vertausche die Zeigerpaare $\varrho\sigma$ und $\mu\nu$ und zerlege $\delta\gamma_{\varrho\sigma}$ in

$$\delta g_{\varrho\sigma}-\varepsilon^2(\varphi_{\varrho}\delta\varphi_{\sigma}+\varphi_{\sigma}\delta\varphi_{\varrho}).$$

Dadurch erhält man, wenn man noch

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \gamma^{\varrho\,\sigma}}\,\delta\,\gamma^{\varrho\,\sigma}+\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \varphi_\sigma}\,\delta\,\varphi_\sigma=\delta\,\mathfrak{P}=\left(2-g^\sigma_\varrho\right)\varphi^\varrho\,\varphi^\sigma\,\delta\,(-g_{\varrho\,\sigma})+2\,\varphi^\sigma\,\delta\,\varphi_\sigma$$

setzt,

$$\begin{aligned}\delta\int \mathfrak{W}\,(\Omega)\sqrt{G}\,dx=\int dx\sqrt{G}\,\Big\{&\left(2-g^\sigma_\varrho\right)\Big[\gamma^{\varrho\mu}\,\gamma^{\sigma\nu}\left(Q_{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\right.\\&+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\left(\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\partial x^\mu}\right)_\nu+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\Phi^\varkappa_{\mu\nu}\,\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\partial x^\varkappa}\\&-\gamma_{\mu\nu}\left[\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}+\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P})}\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{\varepsilon^2\,\varphi^\varkappa\,\varphi^\lambda}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\right)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}\right)\right]\Big)\\&+\frac{\mathfrak{W}\,\varepsilon^2}{2\,(1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P})}\,\varphi^\varrho\,\varphi^\sigma\Big)\Big]\delta\,(-g_{\varrho\,\sigma})+\Big[\frac{\mathfrak{W}\,\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\sigma\\&+2\,\varphi_\varrho\,\gamma^{\sigma\mu}\,\gamma^{\sigma\nu}\Big(Q_{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\left(\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\partial x^\mu}\right)_\nu\\&+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\Phi^\varkappa_{\mu\nu}\left(\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\partial x^\mu}\right)_\nu-\gamma_{\mu\nu}\Big[\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}+\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P})}\\&\left.\left.\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{\varepsilon^2\,\varphi^\varkappa\,\varphi^\lambda}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\right)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}\right)\Big]\Big)\Big]\delta\,\varphi_\sigma\right\}.\end{aligned}\tag{14}$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$\begin{aligned}\Delta^{\varrho\sigma}=\gamma^{\varrho\mu}\,\gamma^{\sigma\nu}\Big\{&Q_{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\left(\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\partial x^\mu}\right)_\nu\\&+\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\Phi^\varkappa_{\mu\nu}\,\frac{\partial\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\partial x^\varkappa}\\&-\gamma_{\mu\nu}\left[\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}+\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G\,(1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P})}\left(g^{\varkappa\lambda}+\frac{\varepsilon^2\,\varphi^\varkappa\,\varphi^\lambda}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\right)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\,\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}\right]\Big\},\end{aligned}\tag{15}$$

so wird

$$\delta\int \mathfrak{W}(\Omega)\sqrt{G}\,dx = \int dx\sqrt{G}\left\{-(2-g^{\sigma}_{\varrho})\,\delta g_{\varrho\sigma}\left[\frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\varphi^{\varrho}\varphi^{\sigma} + \Delta^{\varrho\sigma}\right] + \varepsilon^2\delta\varphi_{\sigma}\left[\frac{\mathfrak{W}}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\varphi^{\sigma} + 2\varphi_{\varrho}\Delta^{\varrho\sigma}\right]\right\}. \quad (16)$$

Nun sei der allgemeine Fall untersucht, in dem die Weltfunktion $\mathfrak{W}$ von $\mathfrak{K}$, Ω und $\mathfrak{P}$ abhängt. Es sei also:

$$\delta\int \mathfrak{W}(\mathfrak{K},\Omega,\mathfrak{P})\sqrt{G}\,dx = \int \mathfrak{W}\,\delta\sqrt{G}\,dx + \int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\sqrt{G}\,\delta\mathfrak{K}\,dx + \int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\sqrt{G}\,\delta\Omega\,dx + \int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\sqrt{G}\,\delta\mathfrak{P}\,dx.$$

Das erste dieser vier Teilintegrale ist

$$\int \mathfrak{W}\,\delta\sqrt{G}\,dx = \frac{1}{2}\int \mathfrak{W}\sqrt{G}\,g^{\varrho\sigma}(2-g^{\sigma}_{\varrho})\,\delta g_{\varrho\sigma}\,dx;$$

das vierte:

$$\int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\sqrt{G}\,\delta\mathfrak{P}\,dx = -\int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\sqrt{G}\,(2-g^{\sigma}_{\varrho})\,\varphi^{\varrho}\varphi^{\sigma}\,\delta g_{\varrho\sigma}\,dx + 2\int\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\sqrt{G}\,\varphi^{\sigma}\delta\varphi_{\sigma}\,dx.$$

Das dritte ergibt mit dem ersten zusammen den in Gleichung (16) bestimmten Wert, ebenso das zweite mit dem ersten den Wert in Gleichung (3). Bezeichnet man hierin $\frac{W_{\varrho\sigma}}{(2-g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}}$ mit $C_{\varrho\sigma}$, also

$$C_{\varrho\sigma} = K_{\varrho\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}} - g_{\varrho\sigma}\left[\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\right] + \left(\partial\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial x^{\varrho}}}\right)_{\sigma}, \quad (17)$$

so erhält man

$$\delta\int \mathfrak{W}(\mathfrak{K},\Omega,\mathfrak{P})\sqrt{G}\,dx = \int\sqrt{G}\,dx\Big|\Big(C^{\varrho\sigma} + \Delta^{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\mathfrak{W}g^{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2}{2(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\varphi^{\varrho}\varphi^{\sigma} + \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\varphi^{\varrho}\varphi^{\sigma}\Big)\cdot(2-g^{\sigma}_{\varrho})\,\delta(-g_{\varrho\sigma}) + \Big(2\varepsilon^2\varphi_{\varrho}\Delta^{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{W}\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\varphi^{\sigma} + 2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{P}}\varphi^{\sigma}\Big)\delta\varphi_{\sigma}\Big|. \quad (18)$$

Demnach lauten die Feldgleichungen der Gravitation

$$F^{\varrho\sigma} = C^{\varrho\sigma} + \Delta^{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\mathfrak{W}g^{\varrho\sigma} + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\varphi^{\varrho}\varphi^{\sigma} = 0, \quad (19)$$

und die der Elektrizität

$$F^\sigma = 2\,\varphi_\varrho\,\Delta^{\varrho\sigma} + \frac{2}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\;\frac{\partial\,\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}}{\partial\,\mathfrak{P}}\;\varphi^\sigma = 0. \qquad (20)$$

Multipliziert man übrigens (19) mit $2\,\varphi_\varrho$ und subtrahiert (20), so erhält man

$$2\,\varphi_\varrho\,F^{\varrho\sigma} - F^\sigma = 2\,\varphi_\varrho\,C^{\varrho\sigma} - \frac{2}{\varepsilon^2}(1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P})\,\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\sigma$$

$$= 2\,\varphi_\varrho\left(C^{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\,\mathfrak{W}\,g^{\varrho\sigma}\right) - \frac{2}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\;\frac{\partial\,\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}}{\partial\,\mathfrak{P}}\;\varphi^\sigma. \qquad (21)$$

Hängt $\mathfrak{W}$ weder von $\mathfrak{Q}$, noch von $\mathfrak{P}$, also nur von $\mathfrak{R}$ ab, so reduziert sich $\Delta^{\varrho\sigma}$ auf $-\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}\,\gamma^{\varrho\sigma} = -\frac{1}{2}\,\mathfrak{W}\left(g^{\varrho\sigma} + \frac{\varepsilon^2\,\varphi^\varrho\,\varphi^\sigma}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\right)$, also wird in diesem Falle

$$2\,\varphi_\varrho\,\Delta^{\varrho\sigma} = -\frac{\mathfrak{W}}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\sigma.$$

Weil aber $\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{P}}$ verschwindet, erhält man hier auch

$$\frac{2}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\;\frac{\partial\,\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}}{\partial\,\mathfrak{P}}\;\varphi^\sigma = +\frac{\mathfrak{W}}{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,\varphi^\sigma,$$

d. h. Gleichung (20) liefert identisch $0 = 0$, wie es sein muß.

Sind andererseits $\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{R}}$ und $\frac{\partial\,\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}}{\partial\,\mathfrak{P}}$ gleich 0, so wird wegen (17)

$$C^{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\,g^{\varrho\sigma}\,.\,\mathfrak{W} = K^{\varrho\sigma}\,\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{R}} - g^{\varrho\sigma}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\,\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{R}}$$

$$+\,g^{\varrho u}\,g^{\sigma x}\left(\frac{\partial\,\frac{\partial\,\mathfrak{W}}{\partial\,\mathfrak{R}}}{\partial\,x^u}\right)_x = 0,$$

und Gleichung (21) wird identisch 0. Dies sind die beiden Sonderfälle der Gleichungen (3) und (8), in denen keine elektromagnetischen Feldgleichungen sich ergeben.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß, wie die Gleichungen (15) und (17) zeigen, $\Delta^{\varrho\sigma}$ aus $\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}\,.\,C^{\varrho\sigma}$ hervorgeht, wenn man in $C^{\varrho\sigma}$ überall vom System der $g_{\mu\nu}$ zu denen der $\gamma_{\mu\nu}$ übergeht und außerdem $\mathfrak{W}$ durch $\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\,\mathfrak{P}}}$ ersetzt, so erkennt man den völlig gleichartigen Bau

der Gleichungen (20) und (21); das entgegengesetzte Zeichen des zweiten Gliedes in diesen Gleichungen entspricht der Umkehrung des Überganges von einem Fundamentalsystem zum anderen.

Zum Schluß sei noch Gleichung (15) etwas umgeformt. Zunächst setze ich

$$\Delta^{\varrho\sigma} = \gamma^{\varrho\mu}\gamma^{\sigma\nu}D_{\mu\nu}, \tag{22}$$

also

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu} = {} & Q_{\mu\nu}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\left(\partial\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big/\partial x^\mu\right)_\nu \\ & + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\Phi^\varkappa_{\mu\nu}\,\partial\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big/\partial x^\varkappa \cdot \\ & - \gamma_{\mu\nu}\Big[\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \\ & \Big(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\Big)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\Big]. \end{aligned} \tag{23}$$

Setzt man hierin den Wert von $\Omega_{\mu\nu}$ nach Gleichung (7) ein, so wird

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu} = {} & K_{\mu\nu}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega} + \Big(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\cdot\Phi^\varkappa_{\mu\nu}\Big)_\varkappa + \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\Phi^\varkappa_{\nu\lambda}\Phi^\lambda_{\mu\varkappa} \\ & + \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}\cdot\Big(\frac{\partial\lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}{\partial x^\mu}\Big)_\nu + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\left(\partial\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big/\partial x^\mu\right)_\nu \\ & - \gamma_{\mu\nu}\Big[\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})} \\ & \Big(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2\varphi^\varkappa\varphi^\lambda}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\Big)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\Big]. \end{aligned} \tag{24}$$

Um nun den Elektrizitätsfeldgleichungen die Normalform

$$(h^{\alpha\sigma})_\alpha = -\varrho^\sigma \tag{25}$$

zu geben, in denen $h^{\alpha\sigma}$ den schiefsymmetrischen Verschiebungstensor, ϱ^σ die Elektrizitätsdichte bedeutet, geht man am besten von Gleichung (21) aus, in die man den Wert $C^{\varrho\sigma}$ aus Gleichung (17) einsetzt:

$$2\varphi_\varrho\Big(C^{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\mathfrak{W}g^{\varrho\sigma}\Big) - \frac{2}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}^3\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\Big(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big)\cdot\varphi^\sigma = 0,$$

da sowohl $F^{\varrho\sigma}$ wie F^{σ} verschwinden sollen.

$$2\,\varphi_\varrho\left[K^{\varrho\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}} - g^{\varrho\sigma}\,\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}} + g^{\varrho u}\,g^{\sigma v}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\right)_{\mu\nu}\right]$$
$$-\frac{2}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}^{3}\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\left(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\varphi^{\sigma} = 0.$$

Man dividiere durch $2\,\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}$, das natürlich nicht verschwinden darf, ohne daß entweder $\dfrac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\left(\dfrac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)$ (siehe oben) oder aber das elektromagnetische Potential φ^{σ} überall gleich 0 wird:

$$\varphi_\varrho K^{\varrho\sigma} = \frac{1}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}}\left[\varphi^{\sigma}\left\{\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}} + \frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}^{3}\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\left(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\right\}\right.$$
$$\left. - \varphi^{u}\,g^{\sigma v}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\right)_{\mu\nu}\right].$$

Nun bilde man die linke Seite folgendermaßen um[1]. Es ist

$$f^{\alpha\beta} = g^{\alpha\gamma}\,g^{\beta\delta}\,f_{\gamma\delta} = g^{\alpha\gamma}\,g^{\beta\delta}\,[(\varphi_\gamma)_\delta - (\varphi_\delta)_\gamma].$$

Weiter ist[2]

$$[(\varphi_\gamma)_\delta]_\alpha = [(\varphi_\gamma)_\alpha]_\delta - K^{\varepsilon}_{\gamma\alpha\delta}\,\varphi_\varepsilon = [(\varphi_\gamma)_\alpha]_\delta - K_{\gamma\alpha\delta\varepsilon}\,\varphi^{\varepsilon},$$

also, da für die kovariante Differentiation ebenfalls die Produktregel gilt, der Fundamentaltensor aber sich wie eine Konstante verhält, da seine kovariante Ableitung verschwindet, und $K_{\gamma\alpha\delta\varepsilon} = K_{\varepsilon\delta\alpha\gamma}$ ist:

$$(f^{\alpha\beta})_\alpha = g^{\alpha\gamma}\,g^{\beta\delta}\cdot\{[(\varphi_\gamma)_\alpha]_\delta - K_{\varepsilon\delta\alpha\gamma}\,\varphi^{\varepsilon} - [(\varphi_\delta)_\gamma]_\alpha\}$$
$$= g^{\beta\delta}\,[(\mathfrak{Div}\,\varphi)_\delta - K_{\varepsilon\delta}\,\varphi^{\varepsilon} - \Box\,\varphi_\delta],$$

wenn $\Box\,\varphi_\delta = g^{\alpha\gamma}\,[(\varphi_\delta)_\gamma]_\alpha$ gesetzt wird; also ist

$$(f^{\alpha\beta})_\alpha = g^{\beta\delta}\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^{\delta}} - K^{\beta\delta}\,\varphi_\delta - \Box\,\varphi^{\beta},$$

$$\varphi_\delta K^{\beta\delta} = g^{\beta\delta}\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^{\delta}} - (f^{\alpha\beta})_\alpha - \Box\,\varphi^{\beta}. \qquad (26)$$

Setzt man das oben ein, so erhält man

$$g^{\sigma\alpha}\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^{\alpha}} - (f^{\alpha\sigma})_\alpha - \Box\,\varphi^{\sigma} = \frac{1}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}}\left[\varphi^{\sigma}\left\{\mathfrak{Div}\,\mathrm{Grad}\,\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon\,\mathfrak{P}}^{3}\,\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\left(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\right\} - \varphi^{\gamma}\,g^{\sigma\alpha}\left(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\right)_{\alpha\gamma}\right].$$

[1] Vgl. A. S. Eddington, Relativitätstheorie, dtsch. Übers. Berlin, Springer, 1925, S. 260.

[2] Vgl. A. Einstein, Grundlage der allg. Rel.-Theorie. Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916, Gleichung (42) auf S. 800.

Also wird der Verschiebungsvektor $h^{\alpha\sigma}$ gleich dem Feldvektor $f^{\alpha\sigma}$ und die Elektrizitätsdichte

$$-(f^{\alpha\sigma})_\alpha = \varrho^\sigma = \Box\varphi^\sigma + \frac{1}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}}\varphi^\sigma\Big[\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}$$

$$+\frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}^3\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\Big(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big)\Big] - g^{\sigma\alpha}\Big[\frac{\partial\,\mathfrak{Div}\,\varphi}{\partial x^\alpha} + \varphi^\gamma\Big(\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}\Big)_{\alpha\gamma}\Big]. \quad (27)$$

Ist sowohl $\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{K}}$ als auch $\mathfrak{Div}\,\varphi$ konstant und $\dfrac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}$ von $\mathfrak{P}$ unabhängig, so wird einfach

$$-(f^{\alpha\sigma})_\alpha = \varrho^\sigma = \Box\varphi^\sigma. \quad (27\,a)$$

Es muß auffallen, daß für die elektrischen Feldgleichungen (21) die Abhängigkeit der Weltfunktion von $\mathfrak{K}$ gar keine Rolle spielt; die kommt nur bei den Gravitationsgleichungen (19) in Betracht.

Man hätte natürlich auch die elektrischen Feldgleichungen in der Gestalt (20) umformen können, um die Normalform zu erhalten. Das wäre aber wegen des recht komplizierten Baues der Funktion $\Delta^{\varrho\sigma}$ nur mit erheblicher Mühe möglich, wenn man das Fundamentalsystem der $g_{\mu\nu}$ zugrunde legt. Dagegen würde man in dem $\gamma_{\mu\nu}$-System natürlich Gleichungen erhalten, die den hier abgeleiteten entsprechen, da, wie oben bemerkt, die beiden Gleichungen (20) und (21) die gleiche Tatsache in dem $\gamma_{\mu\nu}$- und dem $g_{\mu\nu}$-System ausdrücken.

Während es somit möglich ist, den elektrischen Feldgleichungen die verhältnismäßig einfache Gestalt (27) zu geben, die unter Bedingungen, deren Erfüllung wahrscheinlich nicht schwierig ist, die durchsichtige Form (27a) annimmt, ist das im allgemeinen für die Gravitationsgleichungen unmöglich, weil man die Funktion $\Delta^{\varrho\sigma}$ aus ihnen nicht herausschaffen kann. Eine ganz kleine Erleichterung gewährt die aus (20) und (22) folgende Formel:

$$\Delta^{\varrho\sigma} = D^{\varrho\sigma} + \frac{\varepsilon^2}{2}\left[\varphi^\varrho F^\sigma + \varphi^\sigma F^\varrho - \varepsilon^2(\varphi^\varrho\varphi^\sigma)\varphi_\lambda F^\lambda\right]$$

$$-\varphi^\varrho\varphi^\sigma(2-\varepsilon^2\mathfrak{P})\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\Big(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big),$$

die sich wegen der verschwindenden F auf

$$\Delta^{\varrho\sigma} = D^{\varrho\sigma} - \varphi^\varrho\varphi^\sigma(2-\varepsilon^2\mathfrak{P})\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\,\frac{\partial}{\partial\mathfrak{P}}\Big(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\Big) \quad (28)$$

reduziert. Zieht man in Gleichung (24) die Zeiger nach oben, so erhält man

$$D^{\varrho\varrho} = K^{\varrho\varrho}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} + \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\Phi^{\varrho\varrho,\varkappa}\right)_{\varkappa} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\Phi^{\varrho,\varkappa}_{\lambda}\Phi^{\varrho,\lambda}_{\varkappa}$$
$$+ g^{\varrho\mu}g^{\varrho\nu}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}(\lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}})_{\mu\nu} + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)_{\mu\nu}\right]$$
$$- (g^{\varrho\varrho} - \varepsilon^2\varphi^{\varrho}\varphi^{\varrho})\left[\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\right.$$
$$\left.\left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\right)\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\right], \tag{29}$$

in der die Tensoren 3. Ranges Φ aus Gleichung (6) zu berechnen sind.

Mit diesem Werte und denen von $C^{\varrho\varrho}$ aus Gleichung (17) erhalten dann die Gravitationsgleichungen die Gestalt

$$F^{\varrho\varrho} \equiv K^{\varrho\varrho}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\right) + \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\Phi^{\varrho\varrho,\varkappa}\right)_{\varkappa} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}\Phi^{\varrho,\varkappa}_{\lambda}\Phi^{\varrho,\lambda}_{\varkappa}$$
$$+ g^{\varrho\mu}g^{\varrho\nu}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}\right)_{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}(\lg\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}})_{\mu\nu} + \sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)_{\mu\nu}\right]$$
$$- \varphi^{\varrho}\varphi^{\varrho}\sqrt{(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})^3}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{P}}\left(\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right) - g^{\varrho\varrho}\,\mathfrak{Div}\,\mathfrak{Grad}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{K}}$$
$$- (g^{\varrho\varrho} - \varepsilon^2\varphi^{\varrho}\varphi^{\varrho})\left[\frac{1}{2}\mathfrak{W} + \frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^{\mu}}\sqrt{G(1-\varepsilon^2\mathfrak{P})}\left(g^{\varkappa\lambda} + \frac{\varepsilon^2\varphi^{\varkappa}\varphi^{\lambda}}{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}\right)\right.$$
$$\left.\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\left(\frac{\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}}{\sqrt{1-\varepsilon^2\mathfrak{P}}}\right)\right] = 0. \tag{30}$$

Nur der allereinfachste Ansatz für $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega}$, nämlich $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \Omega} = 0$, könnte diese Gleichungen wesentlich vereinfachen, da dann die Φ-Tensoren herausfallen würden. Aber dann wäre eben die Invariante Ω in der Weltfunktion nicht vertreten, die Kopplung der Gravitation mit dem Elektromagnetismus aufgehoben, ja der Elektromagnetismus unmöglich gemacht.

Zusammenfassung und Ausblick. Der Gedanke, den Elektromagnetismus mit der Gravitation durch Einführung neuer Fundamentalkomponenten

$$\gamma_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \varepsilon^2 \varphi_\mu \varphi_\nu$$

an Stelle von $g_{\mu\nu}$ zu verschmelzen, die zu diesem System gehörige Riemannsche Krümmungsinvariante $\mathfrak{Q}$ neben der ungeänderten $\mathfrak{R}$ und dem Skalar

$$\mathfrak{P} = \varphi_\mu \varphi^\mu$$

in die Weltfunktion einzuführen, hat also zu verhältnismäßig einfachen Feldgleichungen für den Elektromagnetismus (27), (27a), aber zu recht verzwickten Gravitationsgleichungen geführt, die geringe Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es möge dahingestellt sein, ob die Berücksichtigung der Weylschen Eichinvarianz, die ja bei diesen Betrachtungen bisher ganz außer dem Spiel geblieben ist, schließlich eine Vereinfachung dadurch ermöglichen würde, daß sie erlaubt, durch Festsetzung der Eichung irgend eine Invariante konstant zu setzen. Sollte das nicht möglich sein, so ist der Weg, durch eine Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation zu einfachen Feldgleichungen zu gelangen, nicht gangbar, wenn man im Bereich der vier Ausdehnungen der Raumzeitwelt bleibt, und man sieht sich gezwungen, die elektromagnetischen Invarianten in der lockeren Verbindung mit dem gravitationellen innerhalb der Weltfunktion zu belassen, wie das in den Arbeiten von Weyl und mir bisher der Fall war.

Der Durchmesser der Atome und der photoelektrische Effekt.

Von **E. N. Gapon** in Charkow.

(Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Mittels Gleichungen von Einstein und Bohr ist eine Formel zur Berechnung des Durchmessers der Atome aus der Grenze des photoelektrischen Effektes im roten Teile des Spektrums abgeleitet worden.

Für die Energie der Elektronen, die von den Atomen unter dem Einfluß des Lichtes ausgeschieden werden, gibt die Einstein-Theorie eine Formel

$$\frac{m v^2}{2} = h\nu - p_1 - p_2,$$

wobei $h\nu$ ein Quantum des absorbierenden Lichtes, p_1 die zur Ausscheidung des Elektrons aus dem Atom erforderliche Arbeit und p_2 die gegen die Anziehungskräfte der Oberfläche geleistete Arbeit darstellt. Nehmen wir an, die Arbeit p_2 sei so klein, daß man sie außer Acht lassen könne. Dann folgt

$$p_1 = h\nu_0,$$

wobei ν_0 eine Schwingung der Grenzwellenlänge (die Grenze des photoelektrischen Effekts im roten Teil des Spektrums) ausdrückt. Wenn das Elektron sich auf der i-Bahn bewegt, so wird die gesamte Energie des Atoms

$$J_i = -\frac{Ee}{2\varrho_i},$$

wobei E eine Kernladung, e die Ladung des Elektrons, ϱ_i den Radius der Bahn darstellt. Angenommen der Radius dieser Bahn sei gleich der Hälfte der Entfernung zwischen den Zentren zweier Atome (d. i. er decke sich mit dem Radius des Atoms), so erhalten wir ($E = e$)

$$J = h\nu_0 = \frac{e^2}{2\varrho}.$$

Da nun $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ Erg. sec. ist, so folgt für den Radius des Atoms die Formel

$$\varrho = 5{,}808 \cdot 10^{-12} \cdot \lambda_m,$$

wobei ϱ und λ_m in Å ausgedrückt sind. Die Tabelle 1 enthält die nach dieser Formel berechneten Radien der Atome einiger Elemente. Zum Vergleich sind auch die von W. L. Bragg[1] ermittelten Radien aufgeführt.

Tabelle 1.

Elemente	λ_m	ϱ	ϱ (nach W. Bragg)
Magnesium . . .	3300	1,92	1,42
Calcium	3700	2,15	1,70
Zink	3020	1,75	1,32
Cadmium . . .	3140	1,82	1,60
Blei	3120	1,81	1,90
Arsen	2360	1,37	1,26
Antimon	3080	1,79	1,40
Wismut	3230	1,88	1,48
Selen	2200	1,28	1,17

Ein interessanter Fall tritt beim Kohlenstoff ein. λ_m hat den Wert 2550 bis 2600 Å, woraus wir für ϱ die Zahl 1,48 Å erhalten. Nach W. Bragg ist der Radius eines Kohlenstoffatoms gleich 0,77 Å, woraus folgt, daß ein Molekül der Kohle aus 2 Atomen besteht. Für den Radius des Sauerstoffatoms ($\lambda_m = 1350$ Å) erhalten wir $\varrho = 0{,}784$ Å; für den Durchmesser des Moleküls O_2: 3,14 Å. Nach der kinetischen Theorie ist der Durchmesser des Sauerstoffmoleküls gleich 2,70 Å (Sutherland).

Charkow, Chemisches Laboratorium des Volksbildungsinstituts.

[1] W. L. Bragg, Chem. Centr. **3**, 805, 1920.

Eine Möglichkeit des experimentellen Nachweises der Rotverschiebung der Resonanzstrahlung bei wiederholten Reemissionen.

Von S. I. Wawilow in Moskau.

(Eingegangen am 29. Juni 1927.)

Es wird auf die Möglichkeit eines phosphoroskopischen Nachweises der Franckschen Rotverschiebung bei Resonanzstrahlung hingewiesen.

Wie unlängst von Franck[1] gezeigt ist, kann das Auftreten von Emissionslinien am langwelligen Rande der Absorptionslinien von Riesensternen durch die vielfache Rotverschiebung der Resonanzlinien bei einer großen Zahl der Reemissionen und wiederholten Absorptionen auf dem Wege durch die verdünnte Gaswolke erklärt werden. Bei jedem Emissionsakt vergrößert sich die Wellenlänge um den kleinen Betrag

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m \cdot c}(1 - \cos\theta),$$

wo θ der Winkel zwischen den Richtungen des absorbierten und des reemittierten Strahles ist. Für den günstigsten Fall $\theta = \pi$ wird $\Delta\lambda$ für Na $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ Å und für Hg $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Å. Durch vielfache Wiederholung der Elementarakte könnte diese Verschiebung spektroskopisch meßbar werden, aber dazu muß die verdünnte leuchtende Gassäule sehr ausgedehnt sein, sonst wird das verschobene Licht von dem unverschobenen praktisch ganz überstrahlt. Demgemäß nimmt Franck an, daß dies Experiment als Laboratoriumsversuch kaum ausführbar sei.

Es scheint uns aber, daß die genannte Verschiebung, wohl nicht leicht, wahrscheinlich auch unter irdischen Bedingungen nachweisbar sein müsse. Die aus dem Resonanzgefäß heraustretenden Strahlen mit verschiedener Verschiebung kommen nicht gleichzeitig an. Die weniger verschobenen Strahlen erscheinen sehr schnell nach der Belichtung, die stärker verschobenen verweilen wegen ihrer vielfachen Absorptionen längere Zeit im Gase. Diese „Diffusion“ oder „Pseudophosphoreszenz“ der Resonanzstrahlung, die durch die endliche Größe der Verweilzeit des angeregten Zustandes des Atoms verursacht ist, wurde schon längst[2] erkannt und im

---

[1] J. Franck, Die Naturwissenschaften **15**, 236, 1927.

[2] K. T. Compton, Phys. Rev. **20**, 283, 1922; Phil. Mag. **45**, 752, 1923; H. W. Webb, Phys. Rev. **24**, 113, 1924.

Falle des Quecksilberdampfes auch experimentell nachgewiesen[1]. Durch eine übliche phosphoroskopische Anordnung kann man die Strahlen, die verschiedene Zeit im Resonanzgefäß verweilten und folglich verschiedenartig verschoben sind, voneinander trennen und nachher spektroskopisch untersuchen.

Nach den Angaben von Zemansky kann die Pseudophosphoreszenz der Hg-Resonanzstrahlung noch etwa nach $3 \cdot 10^{-4}$ sec (T) photographiert werden. Die Lebensdauer des angeregten Atoms τ ist etwa 10^{-7} sec. Die Zahl der wiederholten Absorptionen wird dementsprechend $\frac{T}{\tau}$, d. h. $\sim 3 \cdot 10^3$. Wenn man als die günstigste Verschiebung für das Hg-Atom $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ Å annimmt, so muß die nach $3 \cdot 10^{-4}$ sec heraustretende Strahlung um etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Å verschoben sein. Diese Verschiebung kann wahrscheinlich durch die übliche Absorptionsmethode nachgewiesen werden. Bei Beschleunigung der Umdrehung des Phosphoroskops muß sich die Absorbierbarkeit der heraustretenden Resonanzstrahlung im Quecksilberdampf vergrößern.

Noch günstiger sind wahrscheinlich die Verhältnisse bei Na-Dampf, da für diesen $\Delta\lambda$ beinahe zehnmal größer ist. Unseres Wissens liegen aber noch keine Beobachtungen über Pseudophosphoreszenz von Na vor.

---

[1] L. J. Hayner, Phys. Rev. **26**, 364, 1925; M. W. Zemansky, Phys. Rev. **29**, 513, 1927.

Berichtigung zu unserer Arbeit: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien“[1].

Von **S. I. Wawilow** und **W. L. Lewschin** in Moskau.

(Eingegangen am 29. Juni 1927.)

Wie Herr E. Gaviola uns brieflich[2] mitteilte, kann die von uns beobachtete Verspätung des Leuchtens von Uranglas gegen die anregende Funkenstrahlung am wahrscheinlichsten durch die räumliche Ausdehnung des anregenden Bündels (oder des Spaltes des Phosphoroskops) vorgetäuscht werden. An den Grenzen des Momentanbildes des Spaltes am Kopfe des ausgezogenen Bildes des Nachleuchtevorganges, das im rotierenden Spiegel erhalten wird, summiert sich allmählich das Licht, das den verschiedenen Abklingungsstufen entspricht, nur am Anfang tritt keine solche Überlagerung ein. Dementsprechend entsteht etwa am Ende der Vergleichsmarken ein schwaches Maximum des Leuchtens.

Versuche, die kürzlich von uns angestellt wurden, bestätigen diese Ursache der Verspätung: bei schmäleren Spalten wird nämlich auch die Verspätung kleiner. Die Existenz eines dunklen Raumes im Phosphoreszenzbild beweist daher nur, daß bei Uransalzen im festen Zustand Phosphoreszenz allein und keine Fluoreszenz stattfindet, im Gegensatz zu den anderen, von uns untersuchten Phosphoren.

Die Beschreibung der anderen Ergebnisse unserer neueren Versuche mit einem Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel, insbesondere die photometrische Bestimmung des Abklingungsgesetzes von Uransalzen im Intervall von 10^{-5} bis 10^{-4} sec, behalten wir uns für eine spätere Mitteilung vor.

---

[1] S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **35**, 920, 1926.

[2] Vgl. auch E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **43**, 384, 1927.

Zu einer Bemerkung von St. Rybar über Aufhängedrähte.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 7. Juli 1927.)

Es werden Prioritätsfragen bezüglich der Verwendung von Wolfram-Ein- und -Vielkristalldrähten zu Aufhängungen besprochen.

Herr St. Rybar[1] kann für die von mir als Voraussetzung, nicht als Ergebnis meiner Messungen, betrachtete Beziehung, daß für die Winkelempfindlichkeit eines Aufhängefadens der Quotient Zugfestigkeit durch Torsionsmodul maßgebend ist, die Priorität beanspruchen auf Grund seines Britischen Patentes Nr. 283252, das mir leider entgangen war. Die weitere von mir angeführte, ebenfalls naheliegende, aber in diesem Zusammenhang auch wesentliche Bedingung, die Konstanz der Nullage, tritt noch hinzu. — Ergänzend sei hervorgehoben, daß auf die Verwendung von Wolfram zu Aufhängedrähten schon 1912 G. C. Fink (ZS. f. angew. Chem. **25**, 2462) hingewiesen hat, was auch in dem neuen Buch von H. Alterthum, Wolfram, Fortschritte in der Herstellung und Anwendung in den letzten Jahren, 1925, erwähnt ist. R. Ambronn hat dann im Jahre 1922 vor Herrn Rybar ein Deutsches Reichspatent auf Einkristalldrähte aus Wolfram als Aufhängedrähte eingereicht und erhalten. 1926 hat G. Angenheister (ZS. f. Geophys. **2**, 45, 1926) als erster über die Verwendung dünner Wolframdrähte als Aufhängedrähte in der Drehwage von Eötvös in einer wissenschaftlichen Zeitschrift berichtet. — Die Verwendung von dünneren Drähten (damals nur aus Platiniridium), als ursprünglich angewandt, und damit eine Verkleinerung der Gehänge an seiner Drehwage hat schon R. Eötvös selbst viel früher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen in den Alpen angegeben

Der wesentliche Inhalt meiner Untersuchung in dieser Zeitschrift war die Mitteilung von zahlenmäßigen Daten und waren die daraus gezogenen quantitativen Folgerungen: z. B. die für Aufhängungen bei Zimmertemperatur wesentliche Unterscheidung des Verhaltens von Ein- und Vielkristallen, insbesondere bei Wolfram, worüber Herr Rybar nichts berichtet, die Folgerungen, die in Beziehung zur kristallographischen Struktur stehen, das verschiedene Verhalten von Wolframvielkristallen je nach der Herstellung, ein dem Bauschinger-Effekt analoger Torsionseffekt, der Einfluß

[1] St. Rybar, ZS. f. Phys. **41**, 794, 1927.

von Längsrissen, das merkwürdige Verhalten der Quarzglasfäden, das dem sehr feinkörniger Metalle ähnelt usw. In seiner Veröffentlichung in den Arbeiten des Naturwissenschaftlichen Kongresses, Budapest 1926, hat Herr Rybar, soweit aus der deutschen Übersetzung in seiner „Bemerkung" zu ersehen ist, mitgeteilt, daß im Institut für praktische Physik der Universität Budapest seit vier Jahren Untersuchungen über geeignetes Material für Meßdrähte mit Erfolg durchgeführt wurden, hat aber meines Wissens kein Ergebnis veröffentlicht, das andere Forscher wissenschaftlich oder technisch verwerten könnten, auch nicht geschrieben, welches das sich besonders eignende Material ist. Daher kann meines Erachtens in dieser Hinsicht eine wissenschaftliche Priorität von Herrn Rybar nicht beansprucht und auch nicht verlangt werden, daß andere Autoren unveröffentlichte Arbeiten kennen und berücksichtigen.

Freiburg i. B., Mathematisch-physikalisches Institut, Juni 1927.

Nachtrag zu der Mitteilung: „Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II“[1].

Von **Karl Przibram** in Wien.

(Eingegangen am 5. Juli 1927.)

Die nunmehr als Mitteilung Nr. 203 des Institutes für Radiumforschung im Druck befindliche Untersuchung von Frl. Berta Zekert hat als definitiven Wert für die Konstanten der van 't Hoffschen Gleichung, die für die Dunkelreaktion der labilsten Verfärbungszentren des Steinsalzes als gültig befunden wurde, für $\lambda = 440\,m\mu$ $C = 4900$, $B = 15{,}2$ ergeben. Für das Verhältnis $\delta_{30^0} : \delta_{90^0}$ ergibt sich hieraus der Wert 1,73. Durch diese Zahlen sind die in der im Titel genannten Mitteilung (S. 841) gegebenen, einem früheren Stadium der Untersuchung entnommenen Daten zu ersetzen.

[1] ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927.

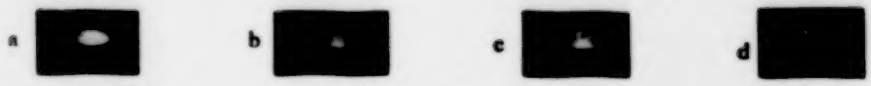


Fig. 1.

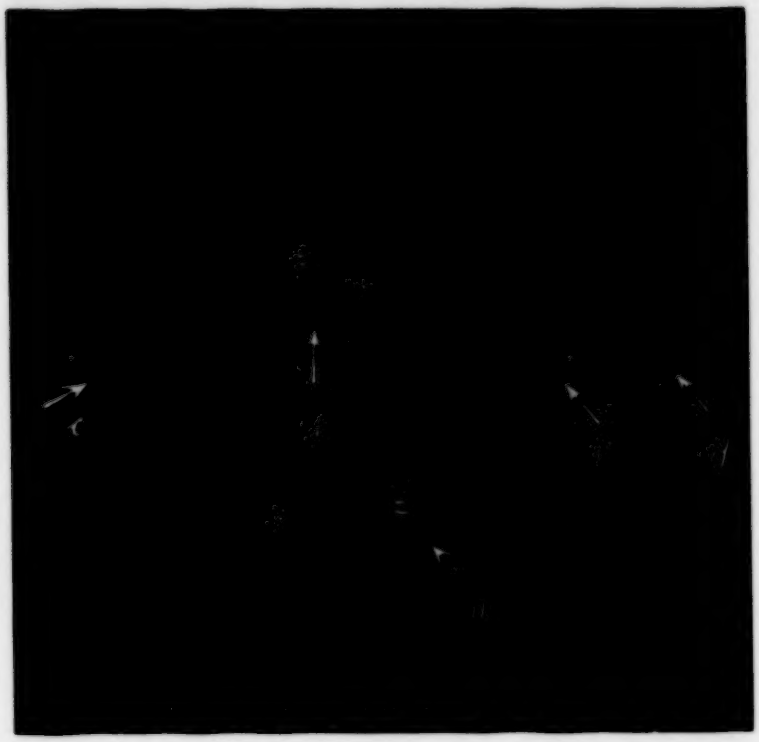


Fig. 2a.

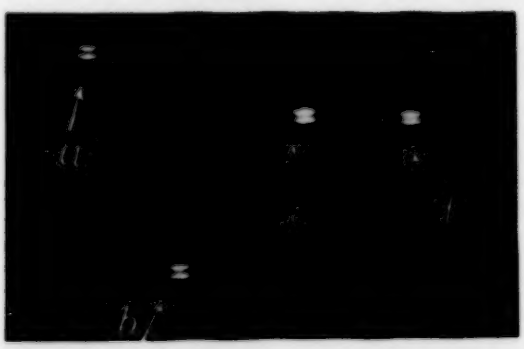


Fig 2b.

Fig. 2c.

U. Gerhardt, Interferenzmikroskopische Messung . . .

Verlag von Julius Springer in Be

Nachtrag zu der Mitteilung: „Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II“[1].

Von **Karl Przibram** in Wien.

(Eingegangen am 5. Juli 1927.)

Die nunmehr als Mitteilung Nr. 203 des Institutes für Radiumforschung im Druck befindliche Untersuchung von Frl. Berta Zekert hat als definitiven Wert für die Konstanten der van 't Hoffschen Gleichung, die für die Dunkelreaktion der labilsten Verfärbungszentren des Steinsalzes als gültig befunden wurde, für $\lambda = 440\,m\mu$ $C = 4900$, $B = 15{,}2$ ergeben. Für das Verhältnis $\delta_{30^\circ} : \delta_{20^\circ}$ ergibt sich hieraus der Wert 1,73. Durch diese Zahlen sind die in der im Titel genannten Mitteilung (S. 841) gegebenen, einem früheren Stadium der Untersuchung entnommenen Daten zu ersetzen.

[1] ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927.

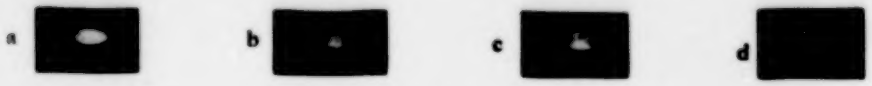


Fig. 1.

Fig. 2a.

Fig 2b.

Fig. 2c.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

L. Myssowsky und P. Tschishow, Spuren der α-Teilchen . . .

Verlag von Julius Springer in Berlin.

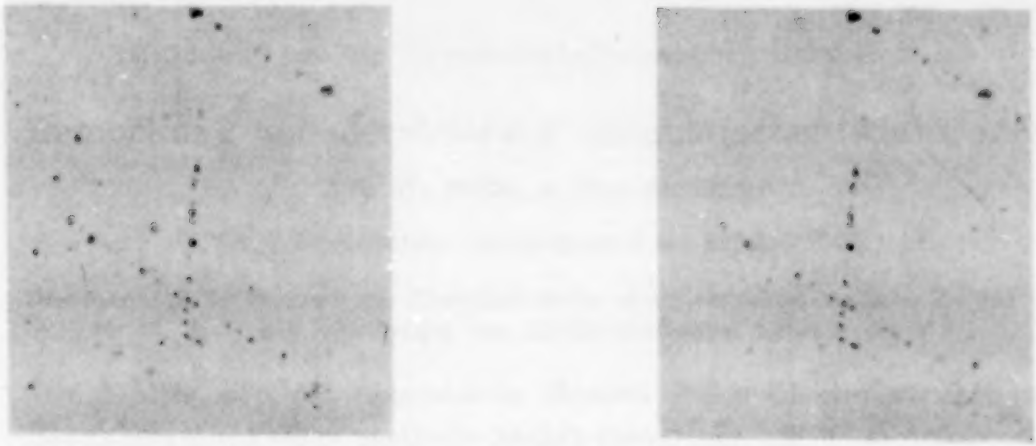


Fig. 1.

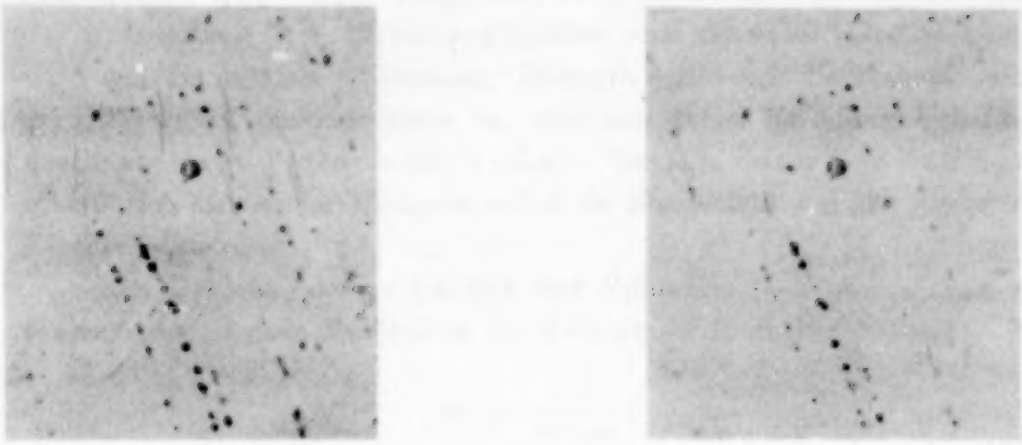


Fig. 2.

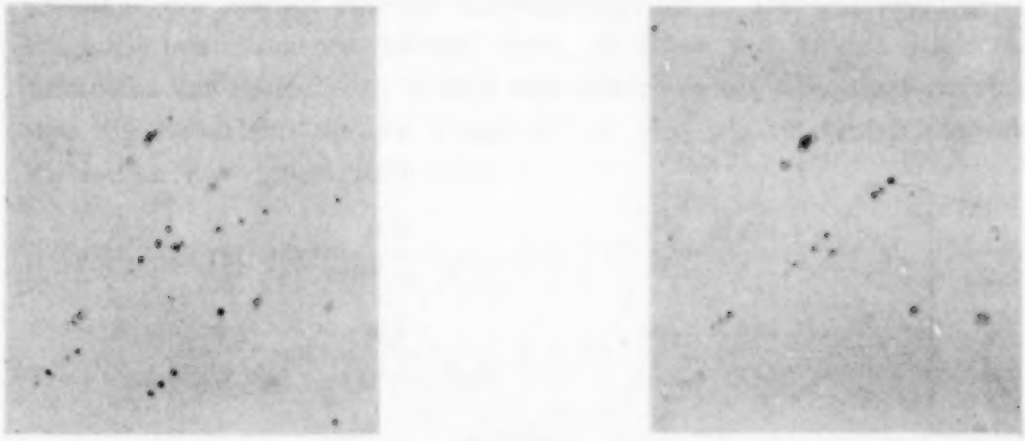


Fig. 3.

L. Myssowsky und P. Tschishow, Spuren der α-Teilchen . . .

Verlag von Julius Springer in Berlin.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Bemerkung zur Zerstreuung magnetischer Elektronen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1927.)

Das magnetische Moment des Elektrons sollte einen charakteristischen Einfluß auf die Zerstreuung von Kathodenstrahlen haben.

Wollte man das magnetische Moment freier Elektronen nach der Stern-Gerlachschen Methode nachzuweisen versuchen, so würde man wegen der hohen Ladung des Elektrons auf sehr große experimentelle Schwierigkeiten stoßen: man brauchte ein Magnetfeld von starker Inhomogenität, aber kleiner (möglichst verschwindender) Feldstärke, damit die Aufspaltung des Elektronenstrahles von derselben Größenordnung wird wie die mittlere Ablenkung. Dagegen sollte sich die Magnetisierung der Elektronen ohne weiteres zu erkennen geben bei ihrer Ablenkung durch atomare elektrische Felder. Vermöge seiner Geschwindigkeit schafft sich hierbei das Elektron selbst ein Magnetfeld von den geforderten Eigenschaften.

Ein Elektron, dessen Ladung und Ruhmasse $-\varepsilon$ und μ sind, und dessen magnetisches Moment m ein Bohrsches Magneton beträgt:

$$m = \frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c}, \tag{1}$$

trete, aus dem Unendlichen mit der Geschwindigkeit βc kommend, in das Kraftfeld eines Atomkerns von der Ladung Z ein; der „Stoßparameter“ (Abstand des Kernes von der Anfangsbahn) sei p. Die „Einstellung“ des magnetischen Moments erfolgt dann in einer der beiden Richtungen senkrecht zur Bahnebene. Wählt man den Kern als Koordinatenursprung und die Bahnebene als xy-Ebene ($r^2 = x^2 + y^2$), so lauten die relativistischen Bewegungsgleichungen[1]:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\mu\dot{x}}{\sqrt{1-(\dot{x}^2+\dot{y}^2)/c^2}}\right) + Z\varepsilon^2\frac{x}{r^3} \pm \frac{Z\varepsilon m}{c}\frac{\dot{y}}{r^3} = 0, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\mu\dot{y}}{\sqrt{1-(\dot{x}^2+\dot{y}^2)/c^2}}\right) + Z\varepsilon^2\frac{y}{r^3} \mp \frac{Z\varepsilon m}{c}\frac{\dot{x}}{r^3} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

[1] Vgl. hierzu etwa W. Pauli jr., Handb. d. Phys. XXIII, 59, 1926.

Das Doppelvorzeichen trägt den beiden Möglichkeiten der Orientierung Rechnung. Bei einem „natürlichen" Elektronenbündel werden sich beide Orientierungen mit gleicher Häufigkeit einstellen. In der Folge soll aber nur mit dem oberen Vorzeichen gerechnet werden, d. h. das magnetische Moment liege in der positiven z-Richtung; es wird sich zeigen, daß man damit die Gesamtheit der möglichen Fälle erschöpft, wenn man für den Stoßparameter p positive und negative Werte zuläßt. Aus den Bewegungsgleichungen (2) soll nun die Ablenkung eines Elektrons berechnet werden. In der gewöhnlichen Weise leitet man aus ihnen den Energiesatz ab, welcher m nicht enthält und in Polarkoordinaten (r, φ) lautet:

$$\frac{\mu c^2}{\sqrt{1-(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2)/c^2}} - \frac{Z\varepsilon^2}{r} = \frac{\mu c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{3}$$

Dagegen tritt an die Stelle des Flächensatzes:

$$\frac{\mu r^2\dot{\varphi}}{\sqrt{1-(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2)/c^2}} + \frac{Z\varepsilon m}{cr} = \frac{\mu c\beta p}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{4}$$

Eliminiert man aus (3) und (4) die Zeit, so findet man:

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{r}{r-b}\sqrt{\frac{r^4}{p^2}+\frac{2}{a}\sqrt{1-\beta^2}\,r^3+\frac{p^2}{a^2}\beta^2(1-\beta^2)r^2-(r-b)^2},$$

wo zur Abkürzung die Strecken eingeführt sind:

$$a = \frac{\mu c^2\beta^2 p^2}{Z\varepsilon^2}; \quad b = \frac{Z\varepsilon m}{\mu c^2\beta p}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{5}$$

Schließlich werde als neue Variable statt r eingeführt

$$u = \frac{a}{r}$$

und zur weiteren Abkürzung gesetzt

$$\frac{b}{a} = \varkappa; \quad \frac{a}{p} = \lambda. \tag{6}$$

Dann wird

$$\frac{du}{d\varphi} = \frac{1}{1-\varkappa u}\sqrt{\lambda^2+2\sqrt{1-\beta^2}\,u+\frac{\beta^2(1-\beta^2)}{\lambda^2}u^2-u^2(1-\varkappa u)^2}.$$

Die Wurzel ist mit dem Doppelvorzeichen zu denken, d. h. die Bahn ist symmetrisch in bezug auf das Perihel, sie führt also wieder ins Unendliche. Das Perihel (u_{max}) ist bestimmt durch die erste positiv-reelle

Nullstelle des Radikanden. Der vom Radiusvektor insgesamt überstrichene Winkel Φ wird also

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= 2\int_0^{u_{max}} \frac{1-\varkappa u}{\sqrt{R}}\,du \\ \text{mit} \\ R &= R_1 - u^2(1-\varkappa u)^2;\; R_1 = \lambda^2 + 2\sqrt{1-\beta^2}\,u + \frac{\beta^2(1-\beta^2)}{\lambda^2}u^2. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Es handelt sich nun zunächst darum, bei vorgegebenen experimentellen Bedingungen (Elektronengeschwindigkeit β, Ordnungszahl Z) den Winkel Φ als Funktion des Stoßparameters p zu ermitteln. Das Verhalten des Integranden und die obere Integrationsgrenze werden wesentlich bestimmt durch das Verhalten des Radikanden R, und dieses wieder durch den Wert von $\varkappa$. Die drei möglichen Fälle sind in Fig. 1 a, b, c schematisch

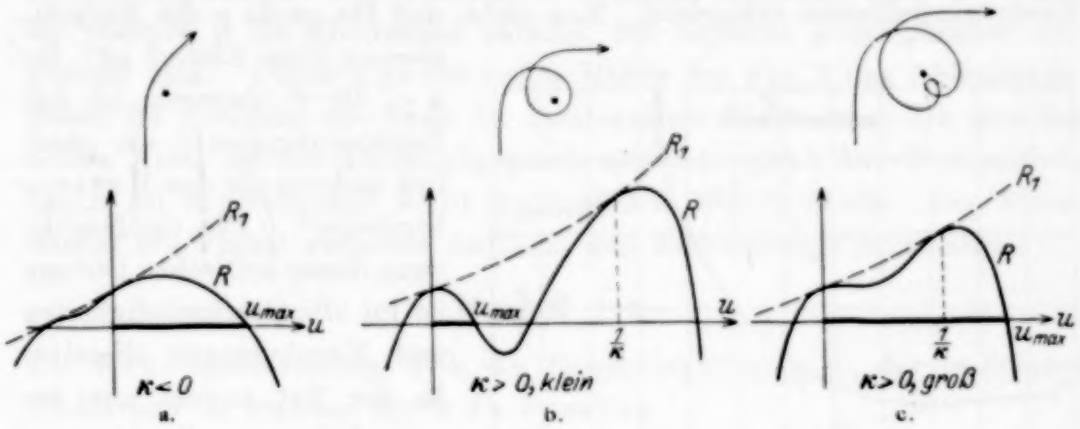


Fig. 1.

dargestellt. Singulär ist der Fall, daß bei positivem $\varkappa$ die beiden mittleren Nullstellen von R zusammenfallen, so daß die Kurve $R(u)$ die u-Achse berührt (Übergang von Fall b zu Fall c). In diesem Falle wird $\Phi = \infty$, d. h. das Elektron umkreist den Kern unendlich oft, ehe es weiterfliegt; beim Durchgang durch den entsprechenden Wert von $\varkappa$ springt die obere Integrationsgrenze von der kleinsten auf die größte positiv-reelle Nullstelle von R. Dabei tritt in den Integrationsbereich der Wert $u = 1/\varkappa$, bei welchem der Integrand von (7) sein Vorzeichen wechselt; dies bedeutet, daß sich in jeder Bahnhälfte vom Kern aus eine Tangente an die Bahn legen läßt (vgl. die schematisierten Bahntypen in Fig. 1).

Statt einer vollständigen quantitativen Diskussion dieser Verhältnisse, welche ziemlich weitläufig wäre[1], sei hier nur das Resultat einer Aus-

[1] Unter Vernachlässigung der Relativität hat W. M. Hicks (Proc. Roy. Soc. **91**, 273, 1915) ausführlich die Bewegung eines unmagnetischen, elektrisch

wertung der Gleichung (7) für einen experimentell verhältnismäßig leicht realisierbaren Fall mitgeteilt: Kathodenstrahlen von der Geschwindigkeit $\beta = 0{,}3$ mögen an Aluminium ($Z = 13$) gestreut werden.

Setzt man

$$\lambda = \frac{p}{\varrho}; \quad \varkappa = \left(\frac{\sigma}{p}\right)^3,$$

so wird mit (1), (5) und (6)

$$\varrho = 4{,}07 \cdot 10^{-11}\,\text{cm}; \quad \sigma = 2{,}09 \cdot 10^{-11}\,\text{cm}.$$

In Fig. 2 ist der hiermit berechnete Verlauf von Φ als Funktion von p dargestellt; positive und negative p bedeuten, daß, in der ursprünglichen Bahnrichtung gesehen, der Kern links bzw. rechts liegt[1]. Daneben ist gestrichelt der entsprechende Verlauf von Φ für unmagnetische Elektronen ($\varkappa = 0$) eingezeichnet, wie er der (nichtrelativistischen) Rutherfordschen Zerstreuungstheorie entspricht. Man sieht, daß für große p die Magnetisierung ohne Einfluß ist; für $p < 10^{-10}$ dagegen ist das Zerstreuungsgesetz ein gänzlich anderes als das Rutherfordsche[2]. Die Größenordnung dieser kritischen Distanz ist für alle Geschwindigkeiten und Kernladungen dieselbe. In der Tat konnte nun bereits früher aus Zerstreuungsversuchen geschlossen werden, daß bei Kernabständen von dieser Größenordnung die Rutherfordsche Theorie des elementaren Streuprozesses versagt, während sie bei größeren Kernabständen sich gut bewährt[3]. Dies ergab sich daraus, daß die beobachtete Vielfachstreuung, bei welcher

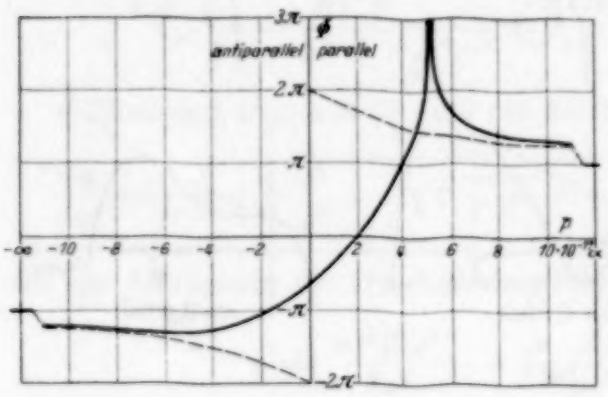


Fig. 2.

geladenen Teilchens unter dem Einfluß eines elektrisch geladenen magnetischen Dipols diskutiert. Dieses Problem ist bekanntlich mit dem hier erörterten wesentlich identisch. Vgl. auch W. Wessel, Ann. d. Phys. **78**, 757, 1925.

[1] Es zeigt sich, daß für $p = 0$, wo das Integral in dieser Form unbestimmt erscheint, ein Vorzeichenwechsel der Wurzel anzunehmen ist.

[2] Hierbei ist übrigens der Relativitätseinfluß verschwindend gering. Bemerkenswert ist auch, daß ein „Einfangen" des Elektrons, wie es nach Darwins relativistischer Streutheorie (Phil. Mag. **25**, 201, 1913) für kleine p, nämlich für $\lambda < \beta\sqrt{1-\beta^2}$ eintreten sollte, unmöglich wird, sobald das Elektron ein noch so kleines magnetisches Moment besitzt.

[3] W. Bothe, ZS. f. Phys. **13**, 368, 1923.

es sich um sehr viele kleine Elementarablenkungen handelt, mit dem Rutherfordschen Elementargesetz vereinbart ist, nicht aber die Einzelstreuung, bei welcher die Elementarablenkungen groß sind. Indessen wäre es wohl verfrüht, diesen Punkt hier weiter zu verfolgen, schon weil anzunehmen ist, daß auch undulationsmechanische Gründe bei den Abweichungen von den klassischen Verhältnissen hineinspielen.

Die Fig. 2 ist unsymmetrisch; dies bedeutet aber nicht eine unsymmetrische Zerstreuung. Man muß nämlich annehmen, daß ein Elektron, welches einmal parallel oder antiparallel zum magnetischen Eigenfeld eingestellt ist, diese Einstellung bei Änderungen des Feldes unter allen Umständen beibehält (es sei denn vielleicht, daß man unstetige Änderungen der Feldrichtung zuläßt); man kann also geradezu zwei Arten von Elektronen unterscheiden, „parallele“ und „antiparallele“, die nicht ineinander übergehen können. Nun bedeutet aber unsere Annahme „$m \parallel + z$“, daß für positive p die Elektronen parallel, für negative p antiparallel eingestellt sind. Daher gibt die rechte Hälfte der Fig. 2 das Ablenkungsgesetz für parallele, die linke für antiparallele Elektronen; für jede der beiden Arten ist das Ablenkungsgesetz symmetrisch[1]. Die Unterschiede liegen bei experimentell leicht zugänglichen Streuwinkeln. Der Streuwinkel Θ (Winkel zwischen Anfangs- und Endrichtung) ist nämlich:

$$\Theta = \Phi \pm \pi.$$

Die Richtungsverteilung, d. h. die Raumwinkeldichte n_Θ der gestreuten Elektronen ist gegeben durch die Funktion

$$n_\Theta = \frac{1}{\sin \Theta} \left| \frac{d(p^2)}{d\Theta} \right|.$$

Sie wurde (ungefähr) graphisch ermittelt und ist in Fig. 3 wiedergegeben. Besonders charakteristisch ist das Auftreten einer Verteilungskante bei antiparallelen Elektronen, nämlich bei $\Theta = 55^0$; dies entspricht der Stelle, wo Φ als Funktion von p durch ein Extremum geht ($\Phi = -4.1$; Fig. 2). Die Lage dieser Kante hängt von den Versuchsbedingungen in der

[1] Die Permanenz der Einstellung führt zu einem Bedenken bezüglich der obigen Rechnung, soweit sie den Bahntypus c der Fig. 1 betrifft (p zwischen 0 und der Unendlichkeitsstelle für Φ). Diese Bahnen haben einen rückläufigen Teil, auf dem das magnetische Eigenfeld sich umkehrt. In den Umkehrpunkten ist die Einstellung unbestimmt; klappt hier das Elektron ebenfalls um, so ist die Rechnung falsch. Jedoch bleibt in jedem Falle ein Unterschied zwischen den beiden Ablenkungsgesetzen. Diese Schwierigkeit rührt natürlich daher, daß die Eigenbewegung des Elektrons quantenmechanisch, seine Ablenkung aber klassisch gerechnet wurde.

Weise ab, daß sie mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit und abnehmender Ordnungszahl sich nach kleineren Streuwinkeln verschiebt.

Bei der Zerstreuung eines natürlichen Elektronenbündels, welches gleich viel parallele und antiparallele Elektronen enthält, werden sich die beiden entsprechenden Verteilungsgesetze überlagern. In einer gegebenen Streurichtung wird dann die eine Einstellung stärker vertreten sein als die andere; man kann also durch Streuung ein Elektronenbündel in bezug auf eine der beiden Elektronenarten anreichern (am wirksamsten wohl, indem man dicht an der obenerwähnten Verteilungskante in der Streustrahlung ausblendet). Läßt man ein solches angereichertes Bündel dann zum zweiten Mal streuen, so sollte man verschiedene Richtungsverteilungen erhalten, je nach der Richtung der ersten Streuung.

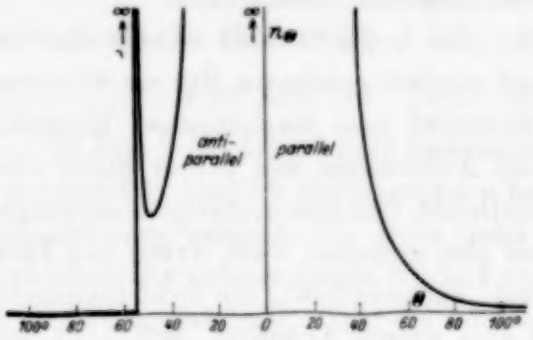


Fig. 3.

Diese Betrachtungen wollen weniger als strenge Folgerungen der Theorie aufgefaßt werden (hierzu wäre die bisher noch wenig entwickelte Undulationsmechanik des Kreiselelektrons unerläßlich), denn als Fragestellungen für das Experiment.

Charlottenburg, Juni 1927.

Über den Einfluß schwacher Magnetfelder auf den Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes.

Von **H. Rausch v. Traubenberg** und **S. Levy** in Prag.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1927.)

Der Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes in schwachen Magnetfeldern wurde in verschiedenen Zuordnungen von Strahl-, Feld- und Visionsrichtung untersucht. Es ergab sich dabei: Drehung der Polarisationsebene, Depolarisation bzw. Auftreten von Polarisation. Durch eine besondere Anordnung des Feldes ließ sich die zeitliche Anpassung des Polarisationszustandes beobachten. Unsere Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den bei polarisierter Resonanzfluoreszenz gefundenen.

I. Die Beeinflußbarkeit des Polarisationszustandes der Serienlinie H_β des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes durch schwache magnetische Felder wurde von H. Rausch v. Traubenberg festgestellt und in zwei vorläufigen Mitteilungen[1] bekanntgegeben.

Seitdem wurde die Untersuchung mit verbesserten Hilfsmitteln fortgesetzt[2]; ein Teil der vorliegenden Arbeit bildet den Inhalt der Prager Dissertation von S. Levy.

Es wurde jetzt mit Hilfe eines Interferenzpolariskops subjektiv beobachtet. Zur Untersuchung kamen alle möglichen Kombinationen der Visions-, Feld- und Kanalstrahlenrichtungen. Dabei hat sich, um die Resultate vorwegzunehmen, folgendes Verhalten des Polarisationszustandes im magnetischen Felde gezeigt:

1. Visionsrichtung zusammenfallend mit der Feldrichtung, beide senkrecht zur Kanalstrahlrichtung: es wird eine Drehung der Polarisationsebene beobachtet, welche mit steigendem Felde wächst; gleichzeitig tritt Depolarisation auf.

2. Visions-, Feld- und Kanalstrahlrichtung stehen senkrecht zueinander: Depolarisation, aber keine Drehung.

3. Visionsrichtung zusammenfallend mit der Kanalstrahlrichtung: ohne Magnetfeld ist keine Polarisation vorhanden, im transversalen Magnetfeld tritt Polarisation auf.

4. Kanalstrahlrichtung zusammenfallend mit der Feldrichtung, Visionsrichtung senkrecht dazu: keine Einwirkung.

---

[1] H. Rausch v. Traubenberg, Naturw. **10**, 791, 1922; **12**, 112, 1924.

[2] Derselbe, ebenda **14**, 936, 1926.

5. Die unter 1. angegebene Drehung und unter 1. und 2. erwähnte Depolarisation verschwinden, nachdem der Kanalstrahl aus dem Felde getreten ist und eine gewisse Strecke zurückgelegt hat; der primäre Polarisationszustand stellt sich also der Größe und Richtung nach allmählich wieder her.

Es sei hier bemerkt, daß das jetzt von uns beobachtete Verhalten der Polarisation sich nicht in Übereinstimmung befindet mit den Resultaten der beiden ersten zitierten vorläufigen Mitteilungen. Die damals angegebene Zuordnung von Strahl-, Visions- und Feldrichtung entspricht den Fällen 2 und 4. Obgleich bei diesen Untersuchungen eine Beeinflußbarkeit der Polarisation durch schwache Magnetfelder hervorging, ist das Resultat offenbar durch nicht berücksichtigte Komponenten der Streufelder im Falle 4 (Mitteilung I) verfälscht worden. Für die Diskrepanz mit den Resultaten im Falle 2 (Mitteilung II) können ebenfalls Streufelder und die Unsicherheit der damals benutzten Meßeinrichtung — Spektralapparat mit vorgeschaltetem Nicol — maßgebend gewesen sein; allerdings ist es nicht völlig ausgeschlossen, daß im Falle 2 sehr geringe Drehungen (jedenfalls viel kleiner als 30°) aufgetreten sind, die sich aber mit der jetzt benutzten Polarisationsmethode nicht mehr nachweisen ließen.

II. Versuchsanordnung und Beobachtungsmethode. Bei allen Versuchen wurde die Wiensche Durchströmungsmethode benutzt; im Entladungsraum herrschte derselbe Druck wie im Beobachtungsraum. Zur Verwendung kam elektrolytisch entwickelter Wasserstoff. Als Pumpe diente eine Cenco-Highvac-Ölpumpe. Zur Erregung der Röhren (es waren deren drei — für verschiedene Anvisierungsrichtungen und Feldkombinationen) diente ein Induktor mit einem Gasturbinenunterbrecher von Reiniger, Gebbert & Schall.

Das Magnetfeld wurde bei den Versuchen 1 bis 4 durch zwei parallele Spulen von je 6 cm Durchmesser erzeugt und war im eigentlichen Beobachtungsraum homogen. Seine Ausmessung erfolgte mit einer Probespule und einem bekannten Vergleichsfeld. Auf die Kompensation des Erdfeldes wurde verzichtet, weil dieses nur eine zu vernachlässigende Wirkung haben konnte.

Sowohl die Drehung der Polarisationsebene als auch der Polarisationsgrad, $P = \frac{J_{||} - J_{\perp}}{J_{||} + J_{\perp}}$, wurden mit Hilfe des von uns beschriebenen Polariskops[1] beobachtet. Das Licht des Kanalstrahls wurde unter Vor-

[1] H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy, Phys. ZS. **28**, 763, 1927.

schaltung eines für H_β bzw. H_α durchlässigen Flüssigkeitsfilters[1] mit einem Kondensor unscharf auf dem Keil des Polariskops abgebildet (eine unscharfe Abbildung bedeutet ein breites Gesichtsfeld). Der Polarisationsgrad wurde in üblicher Weise durch Kompensation mit einer Glasplatte gemessen. Die Lage der Polarisationsebene ergab sich aus dem Verschwinden der Interferenzstreifen: „Nullstellung".

Bei kleiner Intensität und kleinem Polarisationsgrad verschwinden die Streifen vor Erreichung der Nullstellung; es wurde deswegen zweimal am Teilkreise der Glasplatte bzw. des Polariskops abgelesen, beim Verschwinden und Wiederauftauchen der Streifen[2].

Um kleine Polarisationsgrade bei kleiner Lichtstärke, wo das Interferenzbild nicht mehr wahrnehmbar war, feststellen und messen zu können, wurde der Umstand benutzt, daß die physiologische Reizschwelle des Auges eine ziemlich scharfe ist. Einer bestimmten Intensität bei nicht zu müdem Auge entspricht immer derselbe Polarisationsgrad, welcher an den Interferenzstreifen gerade noch erkennbar ist. Nun kann man durch eine passende Neigung der Glasplatte einen ursprünglich zu kleinen Polarisationsgrad so weit steigern, daß die Streifen gerade erkennbar werden. Die Einfallsebene der Glasplatte falle dabei mit der Polarisationsebene der Emission zusammen, der Einfallswinkel sei φ_1. Man stelle jetzt die Einfallsebene der Platte senkrecht zur Polarisationsebene ein und bestimme den Einfallswinkel φ_2, bei welchem nach Aufheben der ursprünglichen Polarisation die von der Glasplatte herrührende gerade sichtbar wird. Aus diesen beiden Winkeln läßt sich der Polarisationsgrad folgendermaßen berechnen. Nach den Fresnelschen Formeln ist das Verhältnis der in bezug auf die Einfallsebene senkrechten Komponente zur parallelen nach dem Durchgang einer Glasplatte, wenn E_s/E_p das unbekannte Verhältnis der ursprünglichen Amplituden bedeutet, einmal

$$\frac{D_s}{D_p} = \frac{E_s}{E_p} \cdot \cos^2(\varphi_1 - \chi_1),$$

das andere Mal

$$\frac{D_s}{D_p} = \frac{E_p}{E_s} \cdot \cos^2(\varphi_2 - \chi_2),$$

χ — der Brechungswinkel — ist aus dem Einfallswinkel und dem Brechungsindex zu berechnen.

---

[1] Firma Meister Lucius hat uns die dazu notwendigen Farbstoffe freundlichst kostenlos zur Verfügung gestellt.

[2] Siehe z. B. E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924.

Da beide Messungen bei derselben Lichtintensität unmittelbar hintereinander durchgeführt werden, so müssen die beiden Ausdrücke einander gleich sein, weil sie beide denselben Polarisationsgrad charakterisieren — nämlich denjenigen, welcher gerade erkennbar ist. Aus dem Gleichsetzen der Ausdrücke folgt

$$\left(\frac{E_s}{E_p}\right)^2 = \frac{\cos^2(\varphi_2 - \chi_2)}{\cos^2(\varphi_1 - \chi_1)}$$

und der Polarisationsgrad $P = \dfrac{\cos^2(\varphi_1 - \chi_1) - \cos^2(\varphi_2 - \chi_2)}{\cos^2(\varphi_1 - \chi_1) + \cos^2(\varphi_2 - \chi_2)}$.

Bei der Ermittlung der Polarisationsebene bei kleinem Polarisationsgrad wurde ebenfalls diese Vorpolarisation benutzt: es wurden in diesem Falle zwei aufeinander senkrechte Einstellungen der Glasplatte gesucht, welche den größten Unterschied der Platteeinstellungen bei der Vorpolarisation erforderten. Übrigens wurde die Vorpolarisation bei unseren Versuchen nur in wenigen Fällen angewendet; in den meisten Fällen war die Helligkeit ausreichend, um ohne Vorpolarisation auskommen zu können [1].

III. Versuchsergebnisse. Die Versuche 1 bis 3 sind mit einer etwa 30 cm langen und 3 cm weiten Röhre durchgeführt worden; 4 cm hinter der Siebkathode wurden zwei Fenster aus planparallelem Glas zur Vermeidung der Polarisation durch Brechung an der Röhrenwand angebracht.

1. Visionsrichtung fällt mit der Feldrichtung zusammen; beide sind senkrecht zur Kanalstrahlrichtung.

Schon bei etwa 2 Gauß ist eine Drehung der Polarisationsebene wahrnehmbar. Der Drehungssinn ist derselbe wie bei dem Faradayeffekt: beim Anvisieren in der Richtung der magnetischen Kraftlinien erfolgt die Drehung nach rechts. Daß die Drehung jedoch nicht als gewöhnlicher Faradayeffekt anzusehen ist, folgt aus folgenden Versuchen.

Hinter der Röhre wurde ein metallischer Spiegel angebracht, welcher das nach vorn gehende Licht zurückreflektierte. Auf diese Weise mußte dieser Teil der zur Beobachtung gelangenden Strahlung einen durchschnittlich dreimal so großen Weg im magnetischen Felde zurücklegen, wie die direkt von der Röhre kommende Emission. Wäre die Drehung etwa proportional dem Lichtwege, wie bei der Faradaydrehung, so müßte

[1] Eine ähnliche Methode hat Bernard Lyot benutzt (Revue d'Optique 1926, Nr. 3): er setzt dem zu untersuchenden Lichte solches hinzu, welches an geneigten Platten polarisiert ist.

dadurch eine merkliche Vergrößerung der Drehung hervorgerufen werden; eine Vergrößerung der Drehung bei Anwendung des Spiegels wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Drehung wächst mit steigendem Felde und nähert sich einem Grenzwert von etwa 30° (Fig. 1). Bei derselben Feldstärke ist die Drehung bei H_α kleiner als bei H_β*.

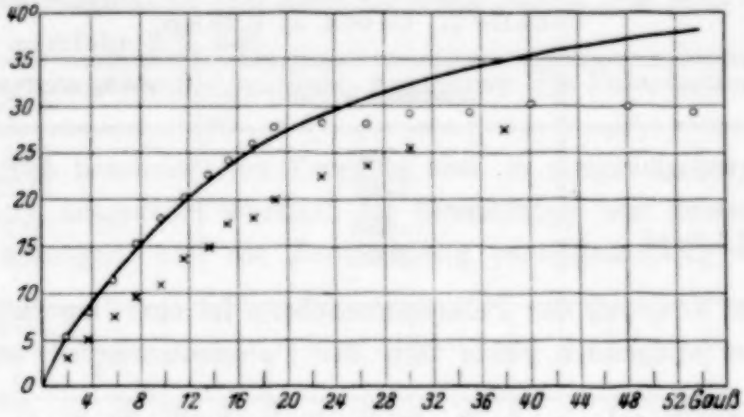


Fig. 1. Drehung der Polarisationsebene als Funktion des Magnetfeldes.
× für H_α, ausgezogen: theoretische Kurve.
○ für H_β
bei 0,12 mm Druck und 1,7 mm Spannung.

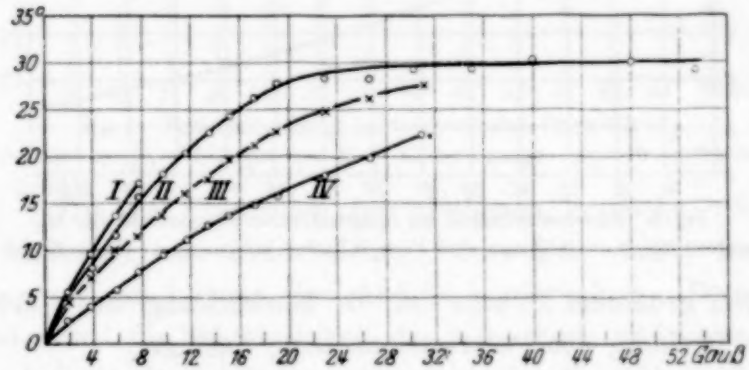


Fig. 2. Drehung der Polarisationsebene bei verschiedenen Drucken p und Spannungen V für H_β.

I. $V = 8{,}0$ mm	$p = 0{,}05$ mm
II. $V = 1{,}7$	$p = 0{,}12$
III. $V = 0{,}6$	$p = 0{,}17$
IV. $V = 0{,}25$	$p = 0{,}27$

Die Drehung ist stark druckabhängig; mit steigendem Drucke nimmt die Drehung ab (Fig. 2).

Der Einfluß der Spannung allein auf die Größe der Drehung ließ sich bei unserer Anordnung leider schwer feststellen: durch Vergrößerung

* Es sei hier bemerkt, daß bei unseren Versuchen der Polarisationsgrad ohne Magnetfeld für H_β immer größer war, als der für H_α: durchschnittlich 13 % bei H_β, 11 % bei H_α.

des Primärstroms im Induktor konnte nur eine geringe Steigerung der Spannung bei konstantem Drucke erreicht werden, und das auch nur bei kleinen Spannungen (großen Drucken). Doch zeigte sich, daß mit steigender Spannung — wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen — eine Verkleinerung der Drehung stattfindet. Jeder Wert der Tabelle 1 wurde aus zwölf Messungen ermittelt.

Tabelle 1. Druck = 0,29 mm.

	Spannung in Volt	Drehung der Polarisationsebene in Grad
H_α $\mathfrak{H}$ = 19 Gauß	750	13,3
	1200	11,25
H_β $\mathfrak{H}$ = 9,5 Gauß	650	9,7
	1050	8,6

Mit der Drehung der Polarisationsebene ist eine Depolarisation verbunden. Im steigenden Felde fällt der Polarisationsgrad asymptotisch

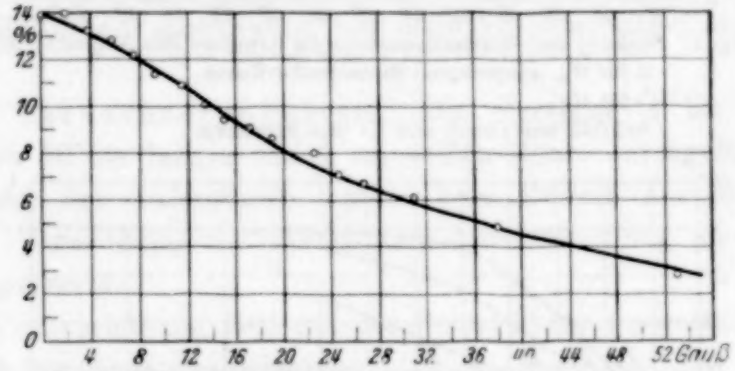


Fig. 3. Polarisationsgrad im longitudinalen Magnetfeld für H_β.
○ beobachtet bei p = 0,12 mm und V = 1,7 mm, ausgezogen: theoretische Kurve.

zu Null. Bei größerem Drucke ist die Einwirkung des Feldes, ebenso wie bei der Drehung der Polarisationsebene, geringer.

2. Visionsrichtung und Feldrichtung stehen senkrecht zueinander und zur Kanalstrahlrichtung.

Es wurde in diesem Falle nur Depolarisation beobachtet (keine Drehung). Der Polarisationsgrad, der anfänglich 13 % betrug, strebte mit steigendem Felde nicht dem Werte 0, sondern einem endlichen Werte von etwa 5 % zu.

3. Feldrichtung und Kanalstrahlrichtung fallen zusammen; Visionsrichtung steht senkrecht dazu:

Das Magnetfeld beeinflußte den Polarisationszustand gar nicht.

4. Visionsrichtung und Kanalstrahlrichtung fallen zusammen: Diese Versuche wurden mit einer Röhre mit kurzem Ansatz hinter der Sieb-

kathode ausgeführt; der Ansatz war mit einem planen Fenster abgeschlossen. Das Licht des Kanalstrahlpinsels gelangte mit zur Beobachtung. Aus diesem Grunde mußte auch der Pinsel sich im Felde befinden, welches die Entladung selbst beeinflußte; daher konnten sekundäre Erscheinungen eine Rolle spielen.

Ohne Feld war naturgemäß keine Polarisation wahrnehmbar. Im transversalen Magnetfeld von etwa 80 Gauß jedoch trat jetzt eine Polarisation von ungefähr 3 % auf.

5. Versuche über die zeitliche Anpassung des Polarisationszustandes an das Feld.

Alle oben beschriebenen Versuche sind in ausgedehnten homogenen Magnetfeldern ausgeführt worden: das Gesichtsfeld war dementsprechend groß und homogen, und die Beobachtung verhältnismäßig bequem und

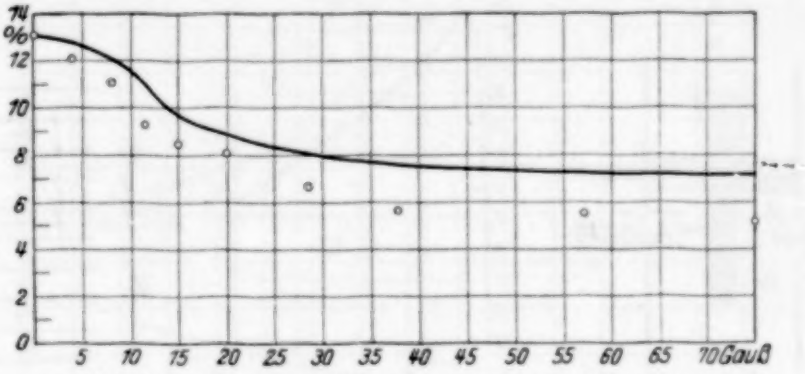


Fig. 4. Polarisationsgrad im transversalen Felde für H_β.
○ beobachtet bei $p = 0{,}12$ mm und $V = 1{,}7$ mm, ausgezogen: theoretische Kurve.

zuverlässig. Die im Folgenden beschriebenen Versuche erfordern eine unstetige Änderung der Feldrichtung; deswegen mußte man sich bei Beobachtung auf ein kleines Gesichtsfeld beschränken. Dieser Umstand erhöhte bedeutend die Schwierigkeit der Messungen und erniedrigte dementsprechend ihre Genauigkeit. Aber gerade diese Versuche sind von besonderem Interesse: es zeigt sich hier die zeitliche Anpassung des Polarisationszustandes an das Magnetfeld [1].

Der vertikal verlaufende Kanalstrahl wurde jetzt durch ein Magnetfeld geleitet, welches unstetig seine Richtung wechselte. Das Feld wurde, wie Fig. 5 zeigt, durch zwei parallele von gleichgerichteten Strömen durchflossene Drähte erzeugt [2]. Falls das Feld im oberen, der Kathode zugewandten Gebiete G_1 z. B. eine von Nord nach Süd ver-

[1] Siehe auch E. Fermi und F. Rasetti, ZS. f. Phys. **33**, 246, 1925.

[2] Die beiden Drähte liegen in einer zum Papier senkrechten Ebene, was in der Figur nicht zum Ausdruck kommt.

laufende Richtung hatte, bekam es im unteren Gebiete G_2 die entgegengesetzte Richtung.

Die Drähte hatten einen Abstand von 0,35 cm. Da der Durchmesser des Kanalstrahls fast gleich dem Abstand zwischen den Drähten war, verliefen Teile des Strahles in größerer Nähe der beiden Drähte; hier erfolgt der Anstieg des Feldes wesentlich steiler als in der Mitte. Deshalb wurde mit einer durchschnittlichen Feldstärke gerechnet; Fig. 6 stellt diese durchschnittliche Feldstärke, und zwar die horizontale Komponente, welche allein nach dem Vorhergehenden für die Drehung der Polarisationsebene maßgebend ist, als Funktion des Abstandes von den Drähten dar. Die Inhomogenität des Feldes spielt bei unseren zunächst orientierenden Messungen keine allzu große Rolle; wesentlich ist dagegen, daß in den

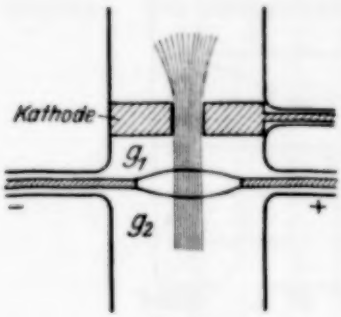


Fig. 5.

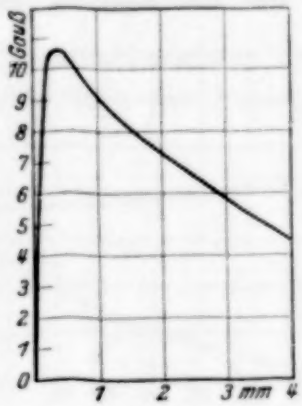


Fig. 6.

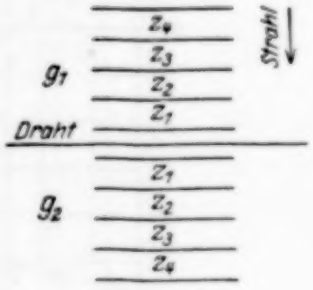


Fig. 7.

Gebieten G_1 und G_2 entgegengesetzt gerichtete Felder herrschen, die in bezug auf die Drähte dem absoluten Betrage nach symmetrisch liegen.

Die Gebiete G_1 und G_2 wurden nun mit einem lichtstarken Kondensor (Trioplan F: 1 : 3) auf das Polariskop scharf abgebildet. In der Bildebene wurde eine Glasskale befestigt, so daß das Gesichtsfeld des Polariskops in verschiedene Zonen geteilt wurde, wie Fig. 7 zeigt.

Das Bild des Drahtes teilte das Gesichtsfeld in die zwei Gebiete G_1 und G_2. Die einzelnen Zonen z hatten unter Berücksichtigung der Vergrößerung folgende wahre Abstände vom Drahte:

z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	
0,7	1,4	2,0	2,7	3,4	4,0	mm

Es wurde nun in den beiden Gebieten für jede einzelne Zone die Stellung des Polariskops (Winkel φ) aufgesucht, für welche die Interferenzstreifen am deutlichsten auftraten, und dadurch die Richtung der Polarisationsebene in den einzelnen Zonen bestimmt. Die Messung war

wegen der Kleinheit des Gesichtsfeldes, wie gesagt, äußerst mühsam. Erst dadurch, daß man die Messungen außerordentlich häufte [1], gelang es, den Winkel zwischen der im Magnetfeld vorhandenen Polarisationsebene und der ursprünglichen Polarisationsebene des Stark-Lunelund-Effektes als Funktion des Abstandes von der die Gebiete trennenden Ebene E zu erhalten. Würde sich der Polarisationszustand momentan dem Felde anpassen, so dürften wir im Gebiete G_2 z. B. nur Rechtsdrehung erwarten, und zwar in einer dem Felde angemessenen Größe. Tatsächlich ist das nicht der Fall, wie die gemessenen Werte zeigen (Fig. 8).

Die von dem oberen Gebiete herrührende Linksdrehung ist noch im Gebiete G_2 vorhanden und geht erst allmählich in Rechtsdrehung über.

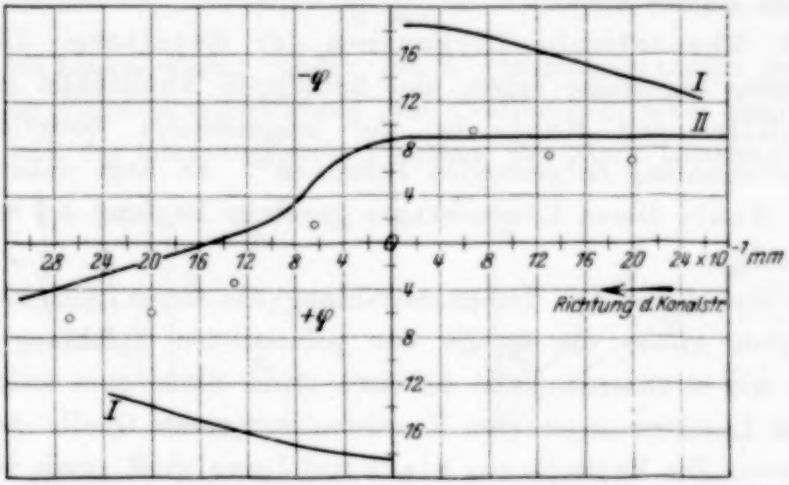


Fig. 8. Drehung der Polarisationsebene im kombinierten Felde.
Die Kurvenzüge I würden den Drehungsverlauf ergeben, falls sich der Polarisationszustand in voller Größe momentan dem Felde anpassen würde; dabei wurde bei diesen Kurvenstücken der Drehungswinkel als Funktion des Feldes der Kurve Fig. 1 entnommen (für H_β).
○ beobachtet für H_β bei $p = 0{,}11$ und $V = 2{,}00$ mm. Über die Kurve II siehe später.

Diese Versuche wurden noch in einer etwas anderen Weise angestellt, indem das Feld unter Verwendung eines Zusatzfeldes im Gebiete G_1 verstärkt, im Gebiete G_2 auf Null, oder auch umgekehrt, gebracht wurde.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Spule in der Nähe der Drähte außerhalb der Röhre angebracht. Im Gebiete G_2 addierten sich die Felder von der Spule und von den Drähten, im Gebiete G_1 subtrahierten sich dieselben. Wir machten zunächst das Gebiet G_1 durch geeignete Wahl von Stromrichtung und Stromstärke feldfrei; dies wurde daran erkannt, daß die Drehung der Polarisationsebene in diesem Gebiet an-

[1] Um einseitige Fehler zu beseitigen, wurde in jeder Meßreihe das Magnetfeld kommutiert.

nähernd verschwand. Im Gebiete G_2 wurde dann ein allmähliches Ansteigen der Drehung beobachtet. Kommutierte man jetzt den Spulenstrom, so wurde das Gebiet G_2 feldfrei, der Kanalstrahl trat also jetzt aus einem felderfüllten Raum in einen feldfreien ein. Hier wurde ein allmähliches „Abklingen" der Drehung beobachtet.

Daß auch der Polarisationsgrad, der im Felde verkleinert erscheint, sich im feldfreien Raume wieder erholt, wurde mit der eben beschriebenen Versuchsanordnung qualitativ festgelegt. Eine quantitative Beobachtung dieses Verhaltens ist bei den kleinen Gesichtsfeldern äußerst schwierig und unsicher; es erscheint aber gerechtfertigt, anzunehmen, daß der Polarisationsgrad sich im selben Maße herstellt, wie die Drehung im feldfreien Raume aufhört.

IV. Theoretische Diskussion der Resultate. Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den von Wood-Ellet und Hanle bei der magnetischen Beeinflussung der Resonanzstrahlung festgestellten Tatsachen [1]. Es liegt daher nahe, die von W. Hanle diesen Erscheinungen gegebene Deutung auf unseren Fall anzuwenden.

Während bei der Resonanzstrahlung die durch polarisiertes Licht angeregten Atome die Quelle der polarisierten Strahlung darstellen, müssen wir in unserem Falle die etwa durch Stöße zum teilweise polarisierten Leuchten angeregten Kanalstrahlträger als Quelle der Emission betrachten. Die Versuche von Stark und Lunelund, sowie von Weigl [2] legen es nahe, daß das polarisierte Leuchten im wesentlichen der bewegten Intensität zuzuschreiben ist. Indessen, wie wir später sehen werden, ist die Frage, ob auch die ruhende Intensität polarisiertes Licht aussendet, nur im Falle 5 von Bedeutung.

Im folgenden legen wir nach dem Vorgang von Hanle eine rein klassische Behandlungsweise zugrunde, betrachten also die leuchtenden Atome als lineare gedämpfte Oszillatoren und fassen zunächst die bewegte Intensität allein ins Auge. Um der Bewegung der Oszillatoren in übersichtlicher Weise Rechnung zu tragen, gehen wir vom Falle 5 aus, bei welchem der Kanalstrahl aus einem linksdrehenden Feld plötzlich in ein rechtsdrehendes eintrat; wir nehmen dabei an, daß die Felder homogen sind und voneinander durch eine Ebene scharf getrennt sind. Der Fall 1, bei welchem der Kanalstrahl in einem einzigen homogenen, praktisch

[1] Siehe W. Hanle, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **4**, 214, 1925, daselbst auch Literaturnachweis.

[2] A. Weigl, Ann. d. Phys. **82**, 11, 1927.

unendlich ausgedehnten Felde verläuft, läßt sich dann als Spezialfall aus dem vorliegenden Falle ableiten.

A. Zwei entgegengesetzt gerichtete Felder. Der Kanalstrahl tritt (Fig. 9) aus dem unendlich ausgedehnten Gebiet G_1, in welchem die Feldstärke $-\mathfrak{H}$ herrscht, in das Gebiet G_2, in welchem das Feld $+\mathfrak{H}$ vorhanden ist, ein. Das Licht an der Stelle B beim Anvisieren in der Richtung der Kraftlinien besteht aus der Emission folgender Oszillatoren: erstens derjenigen, die im Gebiete G_1, zweitens, die im Gebiete G_2 entstanden sind. Im magnetischen Felde unterliegen die Oszillatoren der Larmorpräzessionsbewegung. Die Drehgeschwindigkeit dieser Bewegung ist

$$L = \frac{1}{2}\,\frac{e}{mc}\cdot\mathfrak{H}$$

und möge bei Linksdrehung negativ, bei Rechtsdrehung positiv gerechnet werden. Die Schwingungsrichtung der Oszillatoren wird somit einen Winkel ψ mit der ursprünglichen Richtung der Stark-Lunelund-Polari-

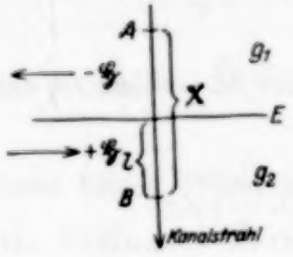


Fig. 9.

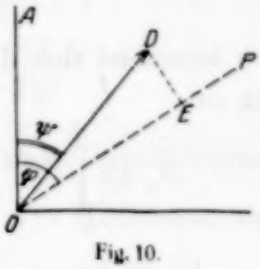


Fig. 10.

sation bilden, welcher proportional der Larmordrehgeschwindigkeit L und der Zeit t ist, während welcher sich der Oszillator in den entsprechenden Magnetfeldern aufhält. Ein Oszillator, welcher in A entstanden ist, wird einen Winkel ψ_1 mit der ursprünglichen Richtung beim Erreichen der Ebene E bilden, welcher gegeben ist durch

$$\psi_1 = -L\cdot\left(\frac{x-l}{v}\right),$$

v bedeutet dabei die Kanalstrahlgeschwindigkeit, x die Entfernung des Entstehungsortes von der Stelle B.

Derselbe Oszillator wird auf seinem weiteren Wege von E bis B eine Drehung

$$\psi_2 = L\cdot\frac{l}{v}$$

erfahren. Die Gesamtdrehung wird somit

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = -L\left(\frac{x-2\,l}{v}\right).$$

In Fig. 10 bedeutet OA die Schwingungsrichtung der Stark-Lunelund-Polarisation.

OP sei die zunächst noch unbestimmte Richtung der Polarisationsebene in B, sie bilde einen Winkel φ mit OA. OD sei die Richtung und die Amplitude der um den Winkel ψ gedrehten Oszillatoren. Diese Amplitude sei zur Zeit $t = 0$ gleich 1, dann ist sie zur Zeit $t = \frac{x}{v}$ gleich $e^{-k\frac{x}{v}}$ (k die Dämpfungskonstante): ihre Projektion auf die Richtung OP ist

$$OE = OD\cos(\varphi - \psi) = e^{-k\frac{x}{v}} \cdot \cos\left(\varphi + L\,\frac{x-2l}{v}\right).$$

Die Intensität in der Ebene OP, die von allen aus dem Gebiete G_1 stammenden Oszillatoren herrührt, ist dann gegeben durch

$$J_1 = \int_l^\infty e^{-2k\frac{x}{v}} \cos^2\left(\varphi + L\,\frac{x-2l}{v}\right) dx.$$

Analog berechnet sich die Intensität der im Gebiete G_2 entstandenen Oszillatoren zu

$$J_2 = \int_0^l e^{-2k\frac{x}{v}} \cos^2\left(\varphi - L\,\frac{x}{v}\right) dx.$$

Um nun die Richtung der resultierenden Polarisationsebene OP zu finden, suchen wir denjenigen Wert von φ, für welchen

$$J_1 + J_2 = J(\varphi)$$

ein Maximum ist.

Dieser Wert genügt der Gleichung

$$J'(\varphi) = 0.$$

Daraus berechnet sich

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{L - 2Le^{-2k\frac{l}{v}}\cos\left(\frac{2Ll}{v}\right)}{k + 2Le^{-2k\frac{l}{v}}\sin\left(\frac{2Ll}{v}\right)}. \qquad (1)$$

B. Unendlich ausgedehntes einfaches Feld. Diesen Fall bekommen wir aus (1), indem wir $l = \infty$ setzen. Formel (1) geht dann in

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{L}{k} \quad \text{bzw.} \quad \varphi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{L}{k} \qquad (2)$$

über. Dieser Ausdruck ist identisch mit dem von W. Hanle, G. Breit[1] und V. v. Keussler[2] berechneten.

C. Polarisationsgrad im ausgedehnten longitudinalen Felde. Bedeutet P_0 den Polarisationsgrad ohne Magnetfeld, so ist er im Felde

$$P_l = P_0 \cos(2\varphi), \tag{3}$$

wo φ die Drehung der Polarisationsebene bedeutet und aus (2) zu berechnen ist. Dieser Ausdruck ist identisch mit dem von Breit und v. Keussler und Wentzel (l. c.) angegebenen

$$P_l = \frac{P_0}{\sqrt{1 + \frac{L^2}{k^2}}}.$$

D. Polarisationsgrad im ausgedehnten transversalen Felde, Visionsrichtung senkrecht zu $\mathfrak{H}$ und v. Hier ist

$$P_l = \frac{P_0\left(2 + \frac{L^2}{k^2}\right)}{2 + \frac{L^2}{k^2}(2 - P_0)}. \tag{4}$$

In diesen beiden Fällen wirkt das Feld also depolarisierend.

E. Die Visionsrichtung fällt mit der Richtung der Kanalstrahlen zusammen.

Ohne Feld ist keine Polarisation vorhanden; im Felde dagegen

$$P = \frac{P_0 \frac{L^2}{k^2}}{2(1 - P_0) + \frac{L^2}{k^2}(2 - P_0)}.$$

Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß man schon für eine Beobachtungsstelle, welche etwa 3 cm von der Trennungsebene E entfernt ist, den Subtrahenden bzw. den Summanden im Zähler und Nenner gegen L bzw. gegen k vernachlässigen kann, falls man für v etwa $5 \cdot 10^7$ cm/sec und für k den von W. Wien gefundenen Wert $3 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ in die Formel (1) einsetzt; für größere k-Werte (siehe weiter) ist die Vernachlässigung schon auf kleineren Strecken berechtigt.

[1] G. Breit, Journ. Opt. Soc. **10**, 439, 1925.

[2] V. v. Keussler, Phys. ZS. **27**, 313—316, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

In der Fig. 1 ist die ausgezogene Kurve

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg}\left(\frac{L}{k}\right)$$

als Funktion des Feldes $\mathfrak{H}$ konstruiert, indem der Parameter k aus den experimentellen Werten der zehn ersten Punkte durch Mittelwertbildung gewonnen wurde.

In diesem Falle des unendlich ausgedehnten einfachen Feldes, wo unsere Formel in die für Resonanzstrahlung gültige übergeht, sollte sich die bewegte Intensität genau so verhalten wie die ruhende.

Die theoretische Kurve fällt bis etwa 20 Gauß mit der experimentellen gut zusammen; weiter verläuft sie oberhalb der experimentellen. Während die theoretische bei 45° sättigt, scheint die beobachtete den Wert 30° nicht zu übersteigen,

Die in der Fig. 2 zutage tretende Druckabhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene äußert sich bei Anwendung der Formel (2) in folgender Abhängigkeit der Konstante k von Druck und Spannung.

Tabelle 2.

	Druck mm	Spannung mm	Konstante $k \cdot 10^7$ sec
H_α	0,28	0,25	31
	0,17	0,65	26
	0,10	2,0	18
	0,07	6,0	16
H_β	0,30	0,2	25
	0,18	0,6	15
	0,12	1,7	12
	0,07	6,0	10

Wir sehen, daß bei einem Druck von 0,07 mm die Dämpfungskonstante noch einen etwa dreimal größeren Wert besitzt, als bei den Wienschen Versuchen im Hochvakuum.

Es liegt somit nahe, außer der natürlichen Dämpfung eine „Stoßdämpfung“ anzunehmen. Wir setzen $k = \alpha + \sigma$, wobei α die „natürliche“ Dämpfungskonstante und σ die druckabhängige, durch die Lichtstörung bedingte Konstante bedeutet. Nach den von W. Wien entwickelten Anschauungen können wir $\lambda_1 = \frac{v}{2\sigma}$ als mittlere freie Weglänge der Lichtstörung deuten und haben somit in den vorliegenden Versuchen einen neuen Weg zur Bestimmung dieser Größe bei Kanalstrahlen. Für H_β ist bei einem Druck von 0,12 mm und einer Spannung von

1,7 mm = 7500 Volt, $k = 12 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ (s. Tabelle 2) und $2\sigma = 18 \cdot 10^7$ sec; es wird somit $\lambda_1 = 0{,}28$ cm, und λ_1^0, Weglänge bei 0,001 mm Druck, = 33,6 cm. Dasanacharya[1] findet $\lambda_1^0 = 29{,}1$ cm bei 13 000 Volt, entsprechend einer Geschwindigkeit $v = 6 \cdot 10^7$ cm/sec. Da nach seinen Messungen $\lambda_1^0 v$ annähernd konstant ist, würde sich für $v = 5 \cdot 10^7$ λ_1^0 zu 35 cm ergeben, also eine gute Übereinstimmung mit dem von uns gefundenen Werte.

Für H_a ergibt sich ähnlich $\lambda_1^0 = 18{,}6$ cm.

Tabelle 1 zeigt, daß die von Dasanacharya gefundene Beziehung $\lambda_1^0 v = \text{const}$ auch bei unseren Versuchen wenigstens annähernd zutage tritt.

Betrachten wir jetzt die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Feldstärke, so zeigt die nach Formel (3), S. 561 berechnete Kurve — Polarisationsgrad im longitudinalen Felde — gute Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve in Fig. 3, S. 554, falls man für k den Wert von $12 \cdot 10^7$ zugrunde legt.

Der im transversalen Felde nach Formel (4) berechnete Polarisationsgrad strebt einem Grenzwert zu, welches Verhalten in der experimentellen Kurve auch zum Ausdruck kommt; allerdings ist hier die Einwirkung des Feldes etwas zu stark.

Das von der Theorie geforderte Auftreten von Polarisation im Magnetfeld — Fall E — wurde von uns tatsächlich beobachtet; doch wurde bei diesen Versuchen auf das quantitative Verhalten wenig Gewicht gelegt (der von uns gefundene Wert von etwa 3 % bleibt unterhalb des theoretisch geforderten von etwa 7 %).

Um Theorie und Experiment im Falle 5 miteinander zu vergleichen, wurde die Kurve II in Fig. 8 nach Formel (1) berechnet; dabei wurde für k der Wert $12 \cdot 10^7$ entsprechend dem Drucke von 0,12 mm aus der Tabelle 2 eingesetzt; für v wurde der Wert $6 \cdot 10^7$ cm/sec angenommen. Das Feld war beim Versuch nicht homogen, wie bei der Ableitung der Formel (1) vorausgesetzt wurde, sondern hat den Verlauf, der aus der Fig. 6 zu ersehen ist. Da sich die Messungen, wie gesagt, sehr schwierig gestalteten und daher wenig genau sind, wurde bei der Berechnung auf die Berücksichtigung der genauen Feldverteilung verzichtet und ein durchschnittlicher Wert von 5 Gauß zugrunde gelegt; mit diesem Wert ließen sich die ersten Punkte leidlich darstellen. Bemerkenswert ist, daß der Charakter der Kurve im Gebiet des Gegenfeldes richtig wieder-

[1] Dasanacharya, Ann. d. Phys. **77**, 615, 1925. Aus dieser Arbeit wurde auch die Kanalstrahlgeschwindigkeit in unserem Falle zu $5 \cdot 10^7$ entnommen.

gegeben wird: asymmetrische Verteilung der Drehung in bezug auf die Drähte. Der Schnitt der theoretischen Kurve mit der Abszissenachse erfolgt allerdings später als in der experimentellen. Diese Diskrepanz ließe sich beheben, falls man auch der ruhenden Intensität polarisiertes Leuchten zuschreiben würde.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Der Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes wurde an den Serienlinien H_α und H_β in schwachen Magnetfeldern (von etwa 1 bis 80 Gauß) verfolgt.

2. Dabei ergab sich, je nach Zuordnung von Kanalstrahlrichtung, Feld- und Visionsrichtung: Drehung der Polarisationsebene der ursprünglich vorhandenen Stark-Lunelund-Polarisation, gleichzeitig Depolarisation bzw. Auftreten von Polarisation.

3. Diese Einwirkungen des Magnetfeldes erfolgen auf meßbaren Strecken des Kanalstrahlweges und zeigen somit eine zeitliche Anpassung des Polarisationszustandes an das Feld.

4. Die gefundenen Erscheinungen zeigen eine weitgehende Analogie mit dem Verhalten der polarisierten Resonanzstrahlung in schwachen Magnetfeldern und erlauben eine Übertragung der von Hanle für diese Erscheinungen vorgeschlagenen Deutung; die daraus sich ergebenden Folgerungen stehen mit unseren Versuchen in guter Übereinstimmung.

Prag, Physik. Institut der Deutschen Universität, Juli 1927.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie.)

Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff, Stickstoff und Argon.

Von **Karl E. Dorsch** und **Hartmut Kallmann** in Berlin-Dahlem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1927.)

Elektronenstoßversuche unter Benutzung der Methode der positiven Ionenstrahlanalyse werden in Gemischen von H_2, N_2 und A ausgeführt und die Reihenfolge der Ionisierungsspannungen dieser Gase bestimmt. Der Charakter der gebildeten H_1^+- und H_3^+-Ionen wird nach einer neuen Methode untersucht (Variation der Größe des Ionisierungsraumes).

Die im folgenden mitzuteilenden Versuche stellen eine Fortsetzung der vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilungen von Kallmann und Bredig über das gleiche Thema dar[1].

I. Die Atomionenbildung im Wasserstoff.

In der oben zitierten Arbeit wurde gezeigt, daß sich die Atomionen im Wasserstoff unmittelbar bei der gleichen Elektronenenergie bilden

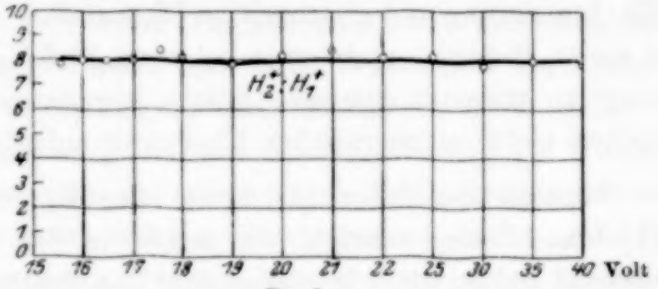


Fig. 1.

wie die H_2^+-Ionen, und daß weiterhin offenbar schon die volle H^+-Ionenbildung bei dieser Energie einsetzt. Dies wurde daraus geschlossen, daß eine merkbare Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $H_2^+ : H_1^+$ von der Energie der ionisierenden Elektronen nicht gefunden wurde.

1. Wir hatten nun zunächst Versuche angestellt, die die bisherigen Resultate noch weiter erhärten, und die insbesondere feststellen sollten, wieweit das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ unabhängig von der Elektronen-

[1] H. Kallmann und M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **43**, 16, 1927; dort auch die gesamte Literatur.

energie ist. Zunächst ergaben die Versuche natürlich wieder, daß die H_1^+-Ionen schon unmittelbar bei der Bildungsenergie der H_2^+-Ionen entstehen. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Elektronenspannung gibt Kurve 1 wieder. Die Abweichungen sind ganz unregelmäßig. Die größten überhaupt gefundenen Abweichungen betragen nur wenige Prozente. Bei der Kurve 1 ist die Voltskale für die höheren Voltwerte willkürlich verkürzt aufgetragen.

Zu den Meßmethoden ist zu bemerken, daß die Versuchsanordnung aus den bisherigen Arbeiten genügend genau bekannt ist, und es sei lediglich nochmals betont, daß während der ganzen Meßdauer der Elektronenstrom, der auf das obere Drahtnetz abfließt und der auf die spalttragende Platte auftrifft, dauernd kontrolliert wurde und nur langsam mit der Elektronenbeschleunigungsspannung anwuchs. Das ionenbeschleunigende Potential im Ionisationsraum betrug nahezu 0 Volt.

Aus diesen Messungen geht also hervor, daß, da das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ bis auf einige Prozente konstant ist, eine weitere H_1^+-Ionenbildung höchstens vom Betrage eines halben Prozents vorhanden sein kann. Es setzt also die volle H_1^+-Ionenbildung gleich mit der H_2^+-Ionisierungsspannung ein, und eine weitere andersartige Anregung des H_2^+-Ions in merkbarem Maße (höchstens 0,5 % der gesamten Intensität) scheint nicht vorhanden zu sein. Eine solche wäre z. B. bei 17,9 Volt[1] oder oberhalb (Ionisierung und gleichzeitige Dissoziation von H_2; Bildung von H_1^+ und einem H-Atom) und ferner bei etwa 31,3 Volt (Bildung von zwei H_1^+-Ionen) zu erwarten gewesen. Solche Anregungen scheinen nach diesen Versuchen nicht mit merklicher Häufigkeit aufzutreten.

2. Die Tatsache der schon gleich bei der H_2^+-Ionenbildung einsetzenden H_1^+-Ionenbildung scheint, wie schon in der früheren Arbeit auseinandergesetzt wurde, nicht in einfacher Weise deutbar zu sein; denn aus der Ionisationsspannung des Wasserstoffatoms und der Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls folgt für die Bildungsenergie der Wasserstoffatomionen aus Wasserstoffmolekülen in bekannter Weise ein Energieaufwand von 17,8 Volt. Nun beträgt die Ionisierungsenergie des Wasserstoffmolekülions etwa 16 Volt. Da aus den bisherigen Versuchen folgt, daß die Atomionen bei derselben Energie entstehen wie die Molekülionen, so fehlt für die Bildung der Atomionen ein Energiebetrag von über 1 Volt. Es muß also, wenn die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls richtig bestimmt ist, auf irgend eine andere Weise beim Bildungs-

[1] Vgl. Erich Pietsch und Gertrud Wilcke, ZS. f. Phys. **43**, 342. 1927.

prozeß der Atomionen noch ein Energiebetrag hinzutreten. Man kann sich diesen Prozeß folgendermaßen vorstellen: Die Atomionenbildung ist sekundärer Natur. Es ist also denkbar, daß sich zunächst Molekülionen bilden und diese nicht schon beim gewöhnlichen Zusammenstoß mit einem neutralen Molekül in Wasserstoffatome und Atomionen zerfallen, sondern erst dann zerfallen können, wenn ihnen bei einem solchen Zusammenstoß auf irgend eine Weise ein bestimmter Energiebetrag zugeführt wird. Zum Beispiel durch eine chemische Reaktion durch Zusammenstoß mit Molekülen oder durch Umwandlung etwa vorhandener kinetischer Energie in Reaktionsenergie. Im letzteren Falle müßten die Molekülionen beträchtliche kinetische Energie besitzen (vgl. die Diskussion dieser Frage in der voraufgegangenen Arbeit von Kallmann und Bredig).

Wir haben diese Frage hier im einzelnen geprüft. Zunächst haben wir untersucht, ob die Bildung von H_1^+-Atomionen aus H_2^+-Ionen etwa durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird, indem nämlich die H_2^+-Ionen mit Wasserstoffmolekülen zusammenstoßen und nach dem hypothetischen Schema: $H_2^+ + H_2 = H_3 + H_1^+$ reagieren. Wenn dies der Fall wäre, müßte die Atomionisationsbildung ganz anders verlaufen, wenn man zu dem Wasserstoff Argon hinzutut. Denn mit einem Edelgas kann eine dem obigen Schema analoge Reaktion nicht vor sich gehen.

Nun haben aber schon Hognes und Lunn gefunden, daß die Atomionenbildung steigt, wenn man dem Wasserstoff ein Edelgas (Helium) hinzufügt. Also die Zugabe eines Edelgases wirkt genau so auf das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$, wie eine Vermehrung des Wasserstoffdrucks. Es wäre aber möglich, daß diese durch Edelgaszusatz vermehrte Atomionenbildung erst bei höheren Elektronenenergien einsetzt. Wir haben daher mit Argonzusatz dieselben Versuche wie unter 1. wiederholt. Man findet eine Zunahme der H_1^+-Ionenintensität bei Argonzusatz, und das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ ist völlig unabhängig von der Elektronenenergie. Ein Beispiel einer solchen Argonwasserstoffmessung zeigt Fig. 2. Nach diesen Versuchen erscheint es als ausgeschlossen, daß der fehlende Energiebetrag bei der H_1^+-Bildung durch eine chemische Reaktion geliefert wird.

3. Da also keine chemische Reaktion zur H_1^+-Bildung führt, und da die kinetische Energie der H_2^+-Ionen im Ionisationsraum sicher nur sehr klein ist, so können die bisherigen Messungen der H_1^+-Bildung mit den Messungen der Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls überhaupt nur dann in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, daß

die H_1^+-Ionenbildung überhaupt nicht in dem ganzen Ionisationsraum stattfindet, sondern nur unmittelbar in der Nähe der Oberfläche der spalttragenden Platte. Hier kann der Prozeß z. B. infolge des Durchgriffs des großen ionenbeschleunigenden Feldes vor sich gehen; eventuell auch infolge einer chemischen Reaktion an der Oberfläche. Hiergegen spricht allerdings die auch bei Edelgasen gefundene Druckabhängigkeit der H_1^+-Ionenbildung.

Wir haben diese Frage dadurch zu entscheiden versucht, daß wir die Tiefe des Ionisationsraumes variiert haben (d. h. den Abstand zwischen Drahtnetz und Platte). Man hat dann zu erwarten, daß die Vergrößerung des Ionisationsraumes etwa so wirkt, wie eine Druckvermehrung. Also sekundär und tertiär gebildete Ionen müssen in ihrer relativen Intensität ansteigen, wenn ihre Bildung überhaupt im Ionisationsraum vor sich geht. Wären aber die H_1^+-Ionen aus den H_2^+-Ionen nun in unmittelbarer Nähe der Plattenoberfläche gebildet, so hätte man zu erwarten, daß das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ im wesentlichen unabhängig von der Größe des Ionisationsraumes ist, obwohl es eine gewisse Druckabhängigkeit zeigt. Die Variation der Tiefe des Ionisationsraumes kann man also genau so wie die Druckvariation zur Bestimmung des Charakters der gebildeten Ionen benutzen.

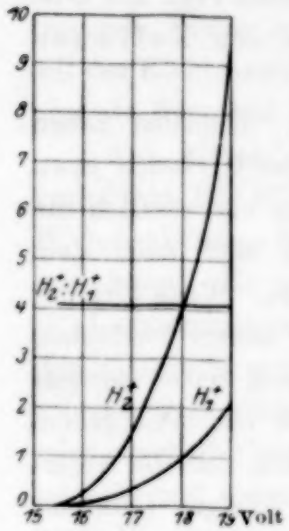


Fig. 2.

Für den Fall, daß aber die H_3^+-Ionen erst durch die H_1^+-Ionen gebildet werden (tertiäre Ionen), könnte bei genügend hohen Drucken das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ auch nur sehr wenig vom Druck abhängen und dementsprechend auch bei einer Vergrößerung des Ionisationsraumes auch nur sehr wenig zunehmen.

Um diese Möglichkeit auszuschalten, haben wir nicht nur bei einem Druck gemessen, sondern die ganze Druckabhängigkeitskurve einmal mit einem sehr kleinen Ionisationsraum, und dann ein zweites Mal mit einem etwa fünfmal größeren Ionisationsraum aufgenommen. Wenn also die H_1^+-Ionen im ganzen Ionisationsraum entstehen, so muß ihre relative Intensität bei Veränderung der Größe des Ionisationsraumes wenigstens in einem gewissen Druckgebiet (solange die tertiären Ionen noch nicht zu intensiv sind) ansteigen. Die Versuche zeigten aber, daß das Intensitätsverhältnis $H_2^+ : H_1^+$ über das gesamte untersuchte Druckgebiet unabhängig von der Größe des Ionisationsraumes war. Diese Versuche sind in den Kurven 3, 3a, 4 und 4a abgebildet. Die Kurven in Fig. 3

geben die Messungen in einem Ionisationsraum von 1 cm Höhe wieder, die Kurven in Fig. 4 die Messungen in einem etwa fünfmal größeren.

In den Abbildungen 3a und 4a stellen die Kurven die tatsächlich gemessenen Intensitäten dar, die bloß des Raumes wegen in geeigneter

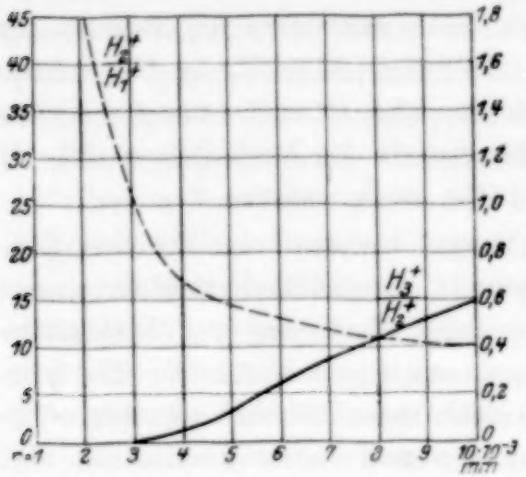


Fig. 3.

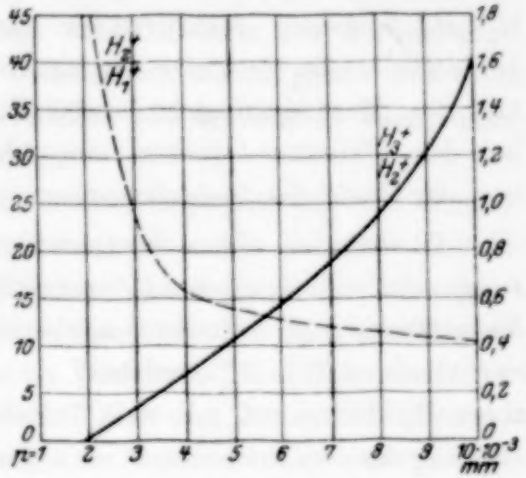


Fig. 4.

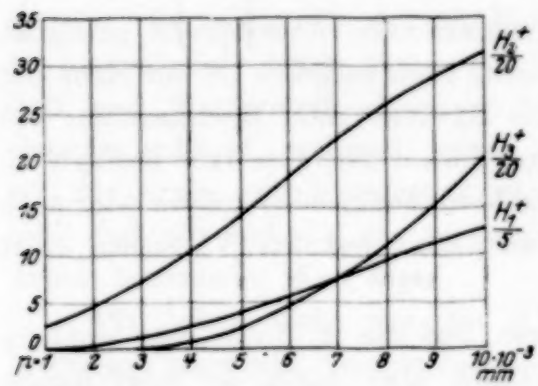


Fig. 3a.

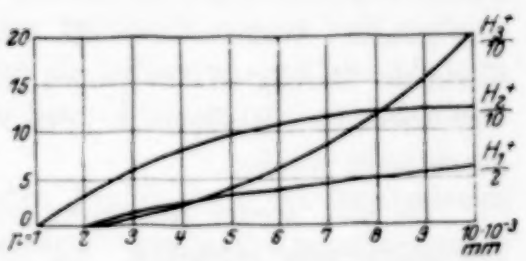


Fig. 4a.

Weise verkleinert sind. Die Kurven der Figuren 3 und 4 geben die Intensitätsverhältnisse $H_2^+ : H_1^+$ und $H_3^+ : H_2^+$ an. Die Werte des ersten Verhältnisses sind auf der linken Seite der Figuren eingetragen, die Werte des letzten auf der rechten Seite der Figuren.

Man sieht deutlich, daß die Ausbeute an H_3^+ mit der Vergrößerung des Ionisationsraumes stark angestiegen ist. (Etwa auf den dreifachen Wert.) Dagegen ist das Verhältnis $H_2^+ : H_1^+$ konstant unabhängig von der Größe des Ionisationsraumes. Wir haben die Messung so vorgenommen, daß wir vom kleinen Ionisationsraum zum großen übergingen und dann nochmals zurück zum kleinen Ionisationsraum. Wir erhielten dann bei der letzten

Messung wieder die ursprünglichen Werte. Diese Messungen zeigen genau so wie die Messungen der Druckabhängigkeit, daß die H_1^+-Ionen nicht primär im Ionisationsraum gebildet sein können; der Prozeß kann aber auch nicht so verlaufen, daß H_1^+ und H_3^+ sekundär im Ionisationsraume gebildet werden, denn dann müßte das Verhältnis $H_1^+ : H_3^+$ konstant sein. Aber auch eine sekundäre H_1^+-Bildung im Ionisationsraum und eine tertiäre H_3^+-Bildung ($H_1^+ + H_2 = H_3^+$) scheint mit den Messungen nicht verträglich zu sein, da sich dann wenigstens bei den kleinsten Drucken eine Abhängigkeit des Verhältnisses $H_2^+ : H_1^+$ von der Tiefe des Ionisationsraumes hätte zeigen müssen.

Da nun bei einem bestimmten Druck, bei dem eine Druckvermehrung zwar ein Anwachsen der relativen H_1^+-Intensität herbeiführte, eine Vergrößerung des Ionisationsraumes keine Änderung des Intensitätsverhältnisses $H_2^+ : H_1^+$ bewirkte, so kann man aus dem Anstieg der relativen H_1^+-Intensität mit dem Druck nicht mehr auf eine sekundäre H_1^+-Bildung im Ionisatiosraum schließen; man muß vielmehr annehmen, daß die Bildung der H_1^+-Atomionen in der Tat nur dicht in der Nähe des Spaltes und der spalttragenden Platte vor sich geht.

Damit ist dann der oben gekennzeichnete Widerspruch genügend geklärt; denn, wie schon oben erwähnt, kann natürlich in der Nähe der Platte bzw. im Spalt der Zerfall des H_2^+-Ions unter Energiezufuhr vor sich gehen. Welcher spezielle Vorgang diese Energiezufuhr bedingt, ob allein der Durchgriff des großen ionenbeschleunigenden Feldes oder auch eine chemische Reaktion an der Wand, kann aus den Versuchen nicht geschlossen werden.

Da also unsere Messungen zeigen, daß die H_3^+-Ionen sehr wohl im Ionisationsraum entstehen, die H_1^+-Ionen aber nicht, so folgt daraus weiter, daß die H_3^+-Ionen direkt aus den H_2^+-Ionen gebildet werden (etwa nach dem Schema $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$) und nicht aus den H_1^+-Ionen.

Man gewinnt also nach den Versuchen folgendes Bild von den Ionisationsvorgängen im Wasserstoff: Elektronen von einer Geschwindigkeit von etwa 16 Volt bilden primär Wasserstoffmolekülionen. Weitere primäre Prozesse finden in merklicher Häufigkeit nicht statt (weniger als 0,5 %), wenigstens in einem Spannungsbereich bis zu 40, 50 Volt. Sekundär kommen folgende beiden Prozesse vor: H_2^+ bildet H_3^+ offenbar durch Reaktion mit neutralen H_2-Molekülen. Ferner zerfällt H_2^+ in H_1^+- und H-Atome. Dieser letztere sekundäre Prozeß geht aber nur unter weiterer Zufuhr eines bestimmten Energiebetrages vor sich.

II. Über die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs und Stickstoffs.

Wir haben nun noch Versuche unternommen, bei denen wir die Ionisierungsenergie von Wasserstoff, Stickstoff und Argon miteinander verglichen haben. Die Ionisierungsspannung dieser Gase wird im allgemeinen dadurch bestimmt, daß man die Differenz der Ionisierungsspannung gegen Helium mißt, weil bekanntlich die Angaben des Voltmeters wegen kleiner Kontaktpotentiale nicht mit der wahren Elektronenbeschleunigungsspannung übereinstimmen.

Unsere Messungen geben nun die Ionisierungsspannung von Wasserstoff und Stickstoff gegen Argon gemessen an. Da nun die Ionisierungsspannung des Argons aus optischen Messungen ziemlich genau ermittelt ist[1], geben unsere Messungen einen neuen unabhängigen Bezugspunkt für die Ionisierungsspannung von Wasserstoff und Stickstoff. Bei einer genauen Durchführung einer solchen Messung ist es vielleicht von Vorteil, daß die Ionisierungsspannung von Argon und Wasserstoff und Stickstoff verhältnismäßig nahe beieinander liegt.

Unsere Versuchsergebnisse sind in den Kurven 5 und 6 dargestellt. Es zeigte sich, daß die Reihenfolge der Ionisierungsspannungen die folgende ist: Argon, Stickstoff, Wasserstoff. Und zwar liegen Stickstoff und Wasserstoff sehr nahe beieinander, höchstens 0,5 Volt voneinander entfernt, während Argon vom Stickstoff etwa 1 Volt entfernt ist. Für Argon und Wasserstoff beträgt die Differenz etwa 1 bis 1,5 Volt, ohne daß wir auf die genaue Größe dieser Differenz schon bei dieser Arbeit besonderen Wert legen.

Wir haben nicht nur die in den Fig. 5 bis 6 wiedergegebenen Messungen angestellt, sondern haben die Messungen bei den verschiedensten Druckverhältnissen vorgenommen, haben auch gelegentlich mit allen drei Gasen gleichzeitig gemessen, ohne daß ein anderes Resultat herausgekommen wäre. Es zeigte sich stets, daß der Wasserstoff erst später ionisiert wurde als der Stickstoff; auch dann, wenn sehr viel mehr Wasserstoff als Stickstoff in der Apparatur war. Die Wasserstoffkurve überschnitt dann die Stickstoffkurve oft schon 1 Volt hinter der Ionisierungsspannung des Stickstoffs. Ganz analog waren die Versuche an Argon-Stickstoff und Argon-Wasserstoff.

Aus den neuesten optischen Messungen ergibt sich nun für die Ionisierungsspannung des Argons etwa 15,6 Volt. Dann folgt also für die

[1] K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1926.

Ionisierungsspannung des Stickstoffs etwa 16,5 Volt. Für die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs 16,5 Volt oder etwas mehr. Der Wert für Wasserstoff scheint nach diesen Messungen etwas höher zu sein, als der bisher angegebene nach den Messungen von Smyth, Hogness und Lunn.

Auf alle Fälle folgt aus diesen Messungen erneut, daß die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs nahe bei 16 Volt, und zwar etwas höher liegt.

An diese Messungen ist folgende Betrachtung zu knüpfen: Burrau hat neuerdings das Wasserstoffmolekülion gemäß der Wellenmechanik

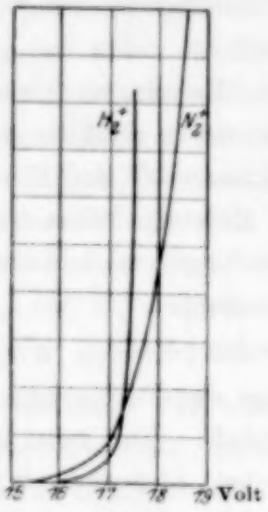


Fig. 5.

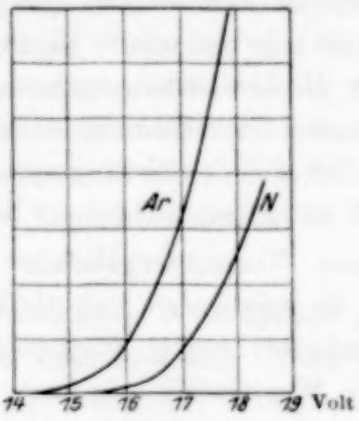


Fig. 6.

berechnet. Er findet für die Energie, die zur Zerspaltung des unangeregten Wasserstoffmolekülions in zwei Atomionen und ein Elektron führt, den Wert 16,1 Volt und für D_{JM}, die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmolekülions in ein neutrales Atom und in ein Atomion, den Wert 2,6 Volt. Dabei sind J_A (Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms), D_{JM} und J_{JM} (Ionisierungsenergie des Molekülions) durch folgende Beziehung miteinander verbunden: $J_A + D_{JM} = J_{JM}$, also $13{,}52 + D_{JM} = 16{,}1$. Bezeichnet ferner D_{NM} die Dissoziationsenergie des neutralen Wasserstoffmoleküls in zwei neutrale Wasserstoffatome und J_{NM} die Ionisierungsenergie des neutralen Wasserstoffmoleküls zu einem Wasserstoffmolekülion, so gilt bekanntlich folgende Beziehung:

$$J_{NM} + J_{JM} = 2 \cdot J_A + D_{NM}.$$

Da nun D_{NM} ziemlich sicher gleich 4,3 Volt ist, so folgt für J_{NM} unter Benutzung des Burrauschen Wertes für J_{JM} gleich 16,1 Volt 15,2 Volt. Die gefundene Ionisierungsspannung liegt also, wie wir von neuem zeigen konnten, sicher erheblich höher über diesem theoretischen Wert. (Der

von Smyth angegebene Mittelwert betrug 16 Volt.) Also auch höher als der theoretische Wert. Burrau erklärte hierzu, daß diese Diskrepanz vielleicht so zu verstehen sei, daß bei der primären Ionisation durch Elektronen gar nicht in bezug auf die Kernschwingung unangeregte Molekülionen gebildet werden, sondern nur Molekülionen gebildet werden, bei denen schon ein oder zwei Schwingungsquanten angeregt sind. Eine solche Deutung scheint uns durchaus möglich zu sein, zumal man in den Bandenspektren Ähnliches gefunden hat. Dort treten nämlich in der Tat gewisse Linien (Übergänge), die zu bestimmten Schwingungsquantenzuständen führen, nicht auf, obwohl diese Schwingungsquanten bei anderen Übergängen (also von anderen Anfangszuständen) sehr wohl angeregt werden. Im vorliegenden Falle würde das also heißen, daß nur Wasserstoffmolekülionen gebildet werden, deren Schwingungsquantenenergie etwa 1 Volt beträgt[1].

Danach ginge also die Anregung so vor sich, daß stets nur H_2^+-Molekülionen gebildet werden, die schon mindest 1 Volt Kernschwingungsenergie besitzen. Es können aber auch H_2^+-Ionen mit größerer Kernschwingungsenergie gebildet werden. Mehr als 2,6 Volt Kernschwingungsenergie nehmen die H_2^+-Ionen aber offenbar nicht auf, denn bei dieser Energie würde eine weitere Dissoziation eintreten, und eine solche tritt nach Teil I mit merklicher Häufigkeit nicht auf.

Auf Grund dieser Betrachtungsweise müßte man sich also folgendes Bild von dem Ionisationsvorgang des Wasserstoffs machen. Die Elektronen erzeugen Wasserstoffmolekülionen mit schon angeregtem Kernschwingungsquant im Betrage von etwa 1 Volt. Eine höhere Anregung von Kernschwingungszuständen findet in merklichem Maße höchstens noch bis zu einem Betrage von 2,6 Volt statt, da bei 2,6 Volt schon Dissoziation eintritt.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche beschrieben, die nunmehr folgende Ionisationsvorgänge im Wasserstoff ergeben: 1. Elektronen von einer Geschwindigkeit von etwa 16 Volt bilden primär Wasserstoffmolekülionen. Weitere primäre Prozesse finden in merklicher Häufigkeit nicht statt (weniger als 0,5 %), wenigstens in einem Spannungsbereich bis zu 40, 50 Volt. Als sekundäre Prozesse kommen folgende beiden Prozesse vor: H_2^+ bildet H_3^+ offenbar durch Reaktion mit neutralen H_2-Molekülen. Ferner zerfällt H_2^+

[1] Anm. bei der Korrektur: Vgl. hierzu Condon, Proc. Nat. Acad. **13**, 466, 1927.

in H_1^+- und H-Atome. Dieser Prozeß geht aber, wie der Versuch zeigt, nur unter weiterer Zufuhr eines bestimmten Energiebetrages vor sich.

2. Die Ionisierungsspannungen von Wasserstoff, Stickstoff und Argon werden miteinander verglichen. Es ergibt sich folgende Reihenfolge: Argon, Stickstoff, Wasserstoff. Setzt man für Argon eine Ionisierungsspannung von 15,6 Volt an (aus optischen Messungen gefolgert), so ergibt sich für Stickstoff ein Wert zwischen 16 und 16,5 Volt, für Wasserstoff ein solcher von etwa 16,5 Volt.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Japanausschuß für die uns zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1927).

Es werden die Resultate einer Untersuchung über Intensität und Breite der Hauptserienlinien des Lithiums in Absorption mitgeteilt. Die Sprungwahrscheinlichkeiten im Lithiumatom werden durch Planimetrieren der Absorptionskurven bestimmt und die Gesamtintensität (a_{ki}) der Linien berechnet. Bei höheren Quantenzahlen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den in dieser Weise gefundenen Intensitäten und den von Pauli jr. nach der Schrödingerschen Methode für die Lymanserie berechneten Intensitäten, bei kleinen Quantenzahlen treten kleine Abweichungen auf. Die Vergleichung unserer Versuchsresultate mit den kürzlich von Sugiura nach Pauli ausgeführten Berechnungen der b_{ik} der Linien der Lymanserie zeigt auch bei kleinen Quantenzahlen eine recht gute Übereinstimmung.

1. In einer früheren Arbeit haben wir die Resultate einer Untersuchung über Intensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums mitgeteilt und die Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge des Natriumatoms durch Planimetrieren der ($n\varkappa$)-Kurven berechnet[1]. Nach dem Erscheinen der Theorie von E. Schrödinger[2] ist es möglich geworden, die Übergangswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffatoms theoretisch zu berechnen, und wir haben unsere Versuchsresultate für die Na-Hauptserie mit der Formel von W. Pauli jr. für die Gesamtintensität der Linien der Balmerserie verglichen und eine recht gute Übereinstimmung gefunden[3].

Es erschien uns von Bedeutung, die in dieser Arbeit nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten der Linienbreite und Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb einer Linienserie auch bei anderen Atomen zu untersuchen, und wegen des stark wasserstoffähnlichen Charakters des Lithiumatoms lag es besonders nahe, das Lithium für diese Untersuchungen zu wählen. Die Untersuchungen umfassen die Linien 3 bis 11 in der Hauptserie des Lithiums in Absorption und es sind sowohl der maximale Absorptionskoeffizient $(n\varkappa)_m$ als die Halbbreite $2\nu'$ und $\int n\varkappa\, d\nu$ für diese Linien bestimmt worden.

Im folgenden soll eine kurze Mitteilung über die gewonnenen Resultate gegeben werden.

---

[1] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.
[2] E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926; **80**, 489, 1926; **81**, 109, 1926.
[3] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **42**, 327, 1927.

2. Experimentelle Bedingungen. Die Methode der Untersuchung ist im großen ganzen dieselbe wie die früher bei den Natriumversuchen beschriebene, und wir weisen deshalb hier auf diese Arbeit hin. Es ist jedoch mit größeren Schwierigkeiten verbunden, das Absorptionsspektrum des Lithiums als das des Natriums hervorzubringen, denn die Temperatur im Absorptionsrohr muß wegen des kleinen Dampfdruckes des Lithiums bei den Lithiumversuchen recht hoch gehalten werden. So muß man, um einen hinreichend großen Druck des Lithiumdampfes für die Absorption zu bekommen, die Temperatur des Absorptionsrohres auf ungefähr 1000° C halten, und der Lithiumdampf ist bei dieser Temperatur sehr reaktiv. Dies bedingt eine sorgfältige Auswahl des Materials im Absorptionsrohr und der Art des indifferenten Fremdgases, der notwendig dem Lithiumdampf zugesetzt werden muß, um den Linien eine gut meßbare Breite zu geben. Unter den in Frage kommenden Materialien für das Absorptionsrohr haben wir das Eisen vorgezogen. Zwar liegt die notwendige Temperatur bei geringer Dicke der Absorptionsschicht in bedenklicher Nähe des Schmelzpunktes des Eisens, aber bei Verlängerung der wirksamen Absorptionsschicht auf ungefähr 50 cm läßt sich diese Gefahr vermeiden. Weiter hat das eiserne Rohr den Vorteil, in einfacher Weise auf die hohe Versuchstemperatur erhitzt werden zu können, indem es als wesentlichster Widerstand im Sekundärkreis eines kleinen Transformators eingeschaltet und in dieser Weise direkt durch den Sekundärstrom erwärmt werden kann.

Durch gute Isolation des Rohres kann dabei die notwendige Temperatur sehr leicht erreicht werden, und durch Änderung des Primärstromes des Transformators kann diese Temperatur auch innerhalb der erwünschten Grenzen variiert und während des Versuchs ganz gut konstant gehalten werden.

Vor dem Beginn des Versuchs wurde das gereinigte Lithium auf einer durch Asbest gut isolierten hohlen Eisenschiene in das Absorptionsrohr gebracht. Die Öffnungen des Rohres waren mit Quarzplatten geschlossen, die durch Wasserkühlung geschützt waren. Unsere Natriumversuche wurden mit Stickstoff als indifferentem, verbreiterndem Gas ausgeführt. Da aber Lithiumdampf den Stickstoff unter Bildung von Lithiumnitrid angreift, wurde bei den Lithiumversuchen Argon als indifferentes Gas angewandt. Das Argon wurde aus Bombensauerstoff durch Absorption des Sauerstoffs in Pyrogallol hergestellt. Das Rohr wurde immer vor dem Beginn des Versuchs ausgepumpt und später mit Argon bis auf Atmosphärendruck nachgefüllt.

Wir haben auf eine exakte Bestimmung der Dichte des absorbierenden Dampfes verzichtet, denn unsere Arbeit war auf die Bestimmung der Variation der Linienbreite mit wachsender Gliednummer und die Verhältnisse der verschiedenen Sprungwahrscheinlichkeiten angelegt, und zu diesem Zwecke ist die angewandte Versuchsanordnung befriedigend.

Da das Hauptserienspektrum des Lithiums in Absorption unseres Wissens nicht früher hergestellt ist, geben wir in Fig. 1 eine unserer Aufnahmen wieder. Das Spektrum umfaßt die Linien $1s - 4p$, $1s - 5p$, ... bis zur Seriengrenze S.

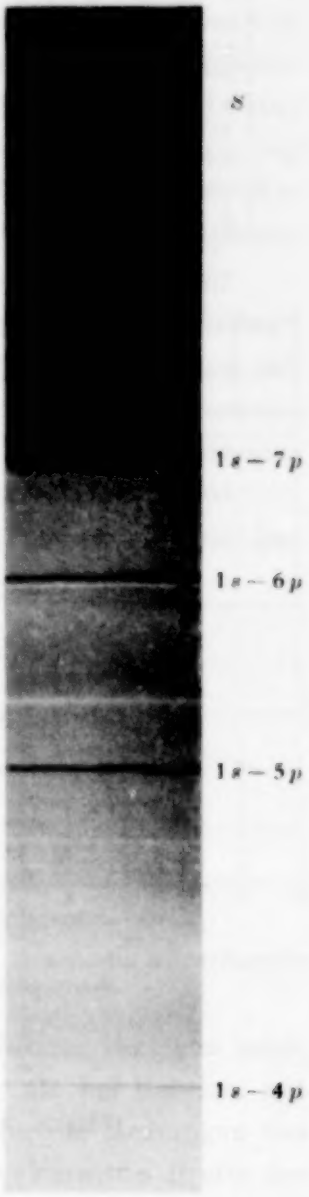


Fig. 1. Hauptserienspektrum des Lithiums.

3. Resultate. a) Der maximale Absorptionskoeffizient. Der Absorptionskoeffizient in der Linienmitte ist durch die folgende Beziehung definiert:

$$(n\varkappa)_m = \frac{\lambda}{4\pi l} \cdot \ln \frac{J_0}{J_m},$$

wo λ die Wellenlänge, l die Länge der absorbierenden Schicht, J_0 die Intensität in unmittelbarer Nähe der Linie und J_m die Intensität in der Mitte derselben ist. Es ist hierbei zu bemerken, daß die experimentellen Bedingungen eine genaue Ausmessung der Länge der absorbierenden Schicht nicht gestatten, so daß wir die $(n\varkappa)_m$-Werte nur bis auf einen konstanten Faktor richtig angeben können. In Tabelle 1 haben wir in Spalte 2 die gefundenen $(n\varkappa)_m$-Werte für eine ausgewählte Versuchsreihe zusammengestellt.

Über die Berechnung von b_{ik} und a_{ki} vergleiche unten.

Die rasche Abnahme der $(n\varkappa)_m$-Werte mit wachsender Gliednummer in der Serie ist ein Ergebnis, das in voller Übereinstimmung mit unseren früheren Natriumversuchen steht. Doch verläuft die Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit wachsender Gliednummer in der Lithiumserie ein wenig rascher als in der Natriumserie.

Tabelle 1.

Linie	$(n\varkappa)_m$	$2\nu'$	$c_1 b_{ik}$	$c_2 a_{ki}$
$1s-4p$	$6{,}40 \cdot 10^{-7}$	$15{,}0 \cdot 10^{11}$	10	10
$1s-5p$	4,95	8,80	4,25	5,22
$1s-6p$	4,04	6,00	2,28	3,10
$1s-7p$	3,30	4,75	1,41	2,07
$1s-8p$	2,48	4,08	0,89	1,33
$1s-9p$	2,05	3,20	0,59	0,89
$1s-10p$	1,84	2,72	0,44	0,70
$1s-11p$	1,60	2,58	0,34	0,55
$1s-12p$	1,38	2,10	0,24	0,38

So sinkt $(n\varkappa)_m$ von Linie Nr. 3 bis Linie Nr. 11 bis auf ungefähr ein Fünftel seines Wertes. Fig. 2 gibt graphisch den Gang der $(n\varkappa)_m$-Werte mit wachsender Gliednummer wieder. Längs der Abszisse ist die Gliednummer und längs der Ordinate der maximale Absorptionskoeffizient aufgetragen.

b) Die Halbbreite. Wir haben in der früher zitierten Arbeit und auch in einer späteren Arbeit[1] einiges über die Verbreiterung der

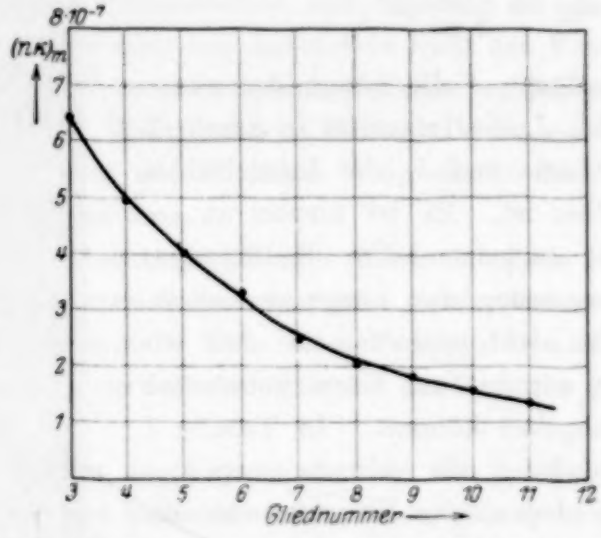


Fig. 2. Änderung des maximalen Absorptionskoeffizienten mit wachsender Gliednummer.

Spektrallinien durch Wechselwirkung oder Kopplung zwischen den absorbierenden Zentren mitgeteilt, und unsere Messungen über den Kopplungseffekt zeigten in großen Zügen eine recht gute Übereinstimmung mit den Forderungen der Holtsmarkschen Kopplungstheorie[2], obwohl die Breite

[1] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926.
[2] J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.

der untersuchten Linien durch eine Zusammenwirkung der Lorentzschen Stoßdämpfung und des Kopplungseffekts gegeben war.

So ist nach Holtsmark die Kopplungsbreite der Wurzel aus der Zahl der absorbierenden Atome im Kubikzentimeter proportional, und die von uns gefundene Abnahme der Breite der Natriumhauptserienlinien mit wachsender Gliednummer kann dadurch erklärt werden, daß die Resonatorenzahl auch mit wachsender Gliednummer abnimmt. Nach der Holtsmarkschen Theorie besteht angenähert auch für die durch Kopplung verbreiterten Linien eine lineare Beziehung zwischen maximalem Absorptionskoeffizienten $(n\varkappa)_m$ und Produkt von Breite und Schwingungszahl der Linie $2\nu\nu'$. Eine solche Beziehung haben wir auch — mit einer kleinen Abweichung — für die Natriumlinien nachgewiesen.

Unsere Lithiumversuche zeigen nun im großen ganzen dasselbe Resultat wie die Natriumversuche, wie aus Tabelle 1 und den Fig. 3 und 4 ersichtlich ist.

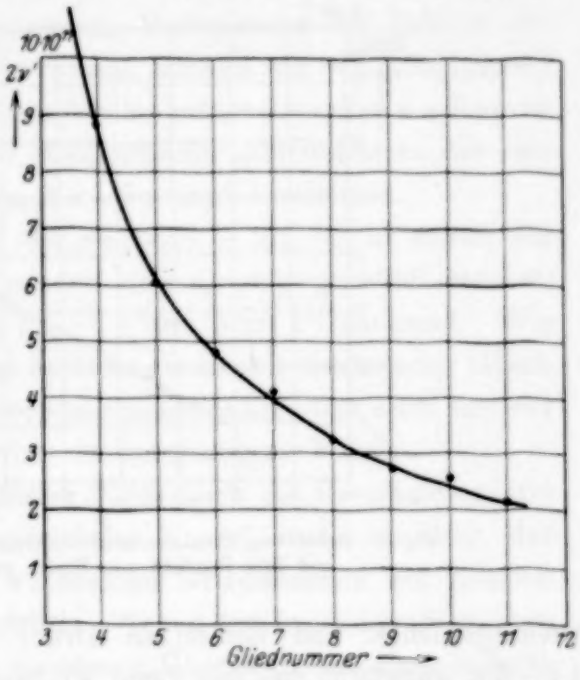


Fig. 3. Änderung der Linienbreite mit wachsender Gliednummer.

Fig. 3 zeigt die Änderung der Linienbreite mit wachsender Gliednummer. Längs der Abszisse ist die Gliednummer und längs der Ordinate die Halbbreite in Schwingungszahlen aufgetragen. Eine Vergleichung dieser Resultate mit den Resultaten der Natriumversuche zeigt, daß die Linienbreite bei Lithium ein wenig rascher als bei Natrium mit wachsender Gliednummer abnimmt. Wir haben früher die Messungen von Füchtbauer und Bartels[1] erwähnt, die eine zunehmende Breite der Serienlinien mit wachsender Gliednummer ergaben. Diese Messungen zeigten, daß die Cäsiumlinie $1s-5p$ ungefähr 3,5 mal so breit war als $1s-3p$. Die Messungen sind aber nicht bei derselben Temperatur ausgeführt worden, indem $1s-3p$ bei einer Temperatur von 122°, $1s-5p$ bei 232° aufgenommen wurde. Nach den kürzlich veröffentlichten Messungen über

[1] Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ebenda **4**, 337, 1921.

die Sättigungsdrucke der Alkalimetalle von H. Rowe[1] ist der Dampfdruck des Cäsiums bei 232° ungefähr 100 mal größer als bei 122°. Wenn demnach die Messungen von Füchtbauer und Bartels auf dieselben Versuchsbedingungen reduziert werden sollen, muß man berücksichtigen, daß $1s—5p$ bei einer 100 mal größeren Atomzahl ausgemessen ist. Wenn man annimmt, daß die Breite der Linie im wesentlichen durch den Kopplungseffekt gegeben ist, was wegen des kleinen angewandten Fremdgasdrucks zulässig erscheint, muß bei dieser Korrektion nach der Holtsmarkschen Theorie die Breite der Linie $1s—3p$ mit 10 multipliziert werden. Das heißt: Unter denselben Versuchsbedingungen: demselben

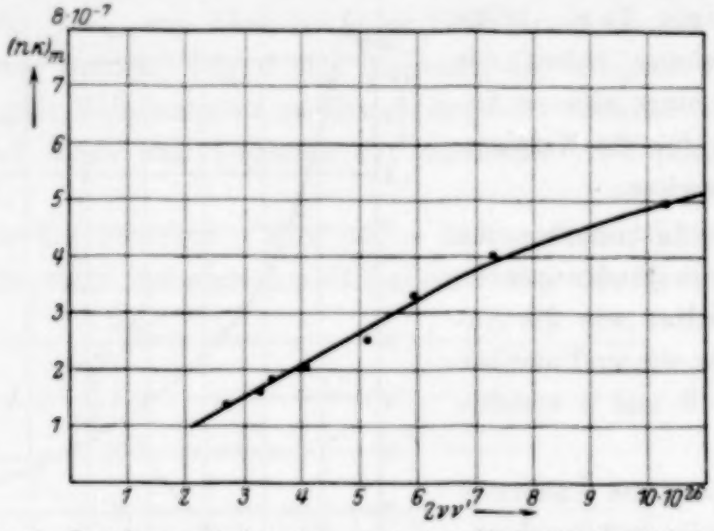


Fig. 4. Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten und dem Produkt von Breite und Schwingungszahl.

Fremdgasdruck und demselben Druck des absorbierenden Gases, ist $1s—3p$ ungefähr 2,5- bis 3 mal so breit als $1s—5p$. Dies steht im besten Einklang mit unseren Versuchen.

Fig. 4 gibt die Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten und dem Produkt von Breite und Schwingungszahl wieder. Nach der Holtsmarkschen Theorie ist diese Beziehung eine lineare, was auch für die höheren Serienglieder zutrifft. Bei den ersten Linien weichen die Punkte — wie es auch für die ersten Natriumlinien der Fall war — ein wenig von der Geraden ab; ein Umstand, der vielleicht dadurch erklärt werden kann, daß eine durch eine beginnende Assoziation hervorgebrachte verstärkte Kopplung bei höheren Konzentrationen der absorbierenden Zentren eintritt. Auch kann diese Abweichung dadurch erklärt werden, daß die Breite unserer Linien nicht ausschließlich durch

[1] H. Rowe, Phil. Mag. **15**, 534, 1927.

die Kopplung, sondern in einem gewissen Umfang auch durch die Lorentzsche Stoßdämpfung bestimmt wird.

c) Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge. Im neutralen unerregten Zustand bewegt sich im Lithiumatom das die Absorption veranlassende Elektron auf einer 2_1-Bahn, und bei der Absorption wird das Elektron in eine äußere Bahn geschleudert. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Sprunges von einer inneren zu einer äußeren Bahn ist nach Füchtbauer[1] durch folgende Beziehung definiert:

$$b_{ik} = \frac{4\pi}{hN} \int n \varkappa \, dv.$$

Da unsere Versuche auf eine genaue Bestimmung der Zahl N der absorbierenden Atome nicht angelegt waren, können wir den Absolutwert von b_{ik} nicht auswerten. Durch graphische Integration der $n\varkappa$-Kurven können wir aber das Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsfaktoren der verschiedenen Quantensprünge $1s—4p$, $1s—5p$ usw. bestimmen.

Die Tabelle 1, Spalte 4, gibt die Faktoren $c_1 b_{ik}$ ($c_1 = \text{const}$) für die Linien $1s—4p$ bis $1s—12p$ wieder, und c_1 ist so gewählt worden, daß der Faktor $c_1 b_{ik}$ für die Linie $1s—4p$ den Wert 10 annimmt. Wie bei Natrium begegnet man auch bei Lithium einem mit wachsender Gliednummer rasch abnehmenden Wahrscheinlichkeitsfaktor, was auch aus der Tabelle 1 und der Fig. 5 klar hervorgeht (ausgezogene Kurve).

Zum Vergleich haben wir in dieser Figur auch die Resultate unserer Natriumversuche eingezeichnet (gestrichelte Kurve), und man sieht, daß die Abnahme der b_{ik}-Werte mit wachsender Gliednummer bei Lithium ein wenig rascher verläuft als bei Natrium. Neben dem b_{ik} der erzwungenen Übergänge ist der Faktor a_{ki} der spontanen Übergänge aus dem äußeren Zustand k in den inneren Zustand i aufgeführt. Nach Einstein[2] besteht folgende Beziehung zwischen b_{ik} und a_{ki}:

$$b_{ik} = a_{ki} \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{c^3}{8\pi h \nu^3}.$$

Die Tabelle 1, Spalte 5, gibt die so berechneten Werte der Konstante $c_2 a_{ki}$ wieder, indem g_k/g_i in die Konstante eingeführt ist. Die nach der alten Quantentheorie ausgeführten Berechnungen der a_{ki}-Werte bei bekanntem Atommodell von Thomas[3], Bartels[4] und Hoyt[5] be-

[1] Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.
[2] A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.
[3] W. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.
[4] H. Bartels, ebenda **32**, 415, 1925.
[5] F. G. Hoyt, Phys. Rev. **25**, 174, 1925.

schränken sich auf die drei ersten Glieder einer Serie und können auch als nur annähernd richtig angesehen werden. Wie bekannt, ist es aber W. Pauli jr. gelungen, nach der von Schrödinger angegebenen Methode geschlossene Formeln für die Gesamtintensität der Linien der Lyman- und Balmerserie zu entwickeln.

In der Lymanserie

$$\nu_{n,1} = R\left(\frac{1}{1^2} \div \frac{1}{n^2}\right)$$

ist die Gesamtintensität durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$J_{n,1} = \frac{2^7 (n-1)^{2n-1}}{n (n+1)^{2n+1}},$$

und in der Balmerserie

$$\nu_{n,2} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

ist

$$J_{n,2} = \frac{4^3 (n-2)^{2n-3}}{n (n+2)^{2n+3}} \cdot (3n^2 - 4)(5n^2 - 4).$$

Nach der Veröffentlichung dieser Formeln haben wir die früher von uns gemessenen a_{ki} für die Hauptserie des Natriums mit den verschiedenen $J_{n,2}$-Werten verglichen, was wegen der großen Ähnlichkeit der Balmerterme mit den Lauftermen der Hauptserie des Natriums erlaubt schien. Dieselbe Ähnlichkeit besteht nun zwischen der Lymanserie und der Hauptserie des Lithiums. Sie haben dieselbe Quantenzahl n des beweglichen Terms und die Bahnen sind übrigens für diese Serien ganz analog. Da nach Schrödinger die relative Intensität einer Serie von dem gemeinsamen Term unabhängig ist, muß man erwarten, daß für die zwei Serien die relative Variation der Gesamtintensität mit wachsender Gliednummer mindestens für die höheren Quantenzahlen in Übereinstimmung steht. Hierunter

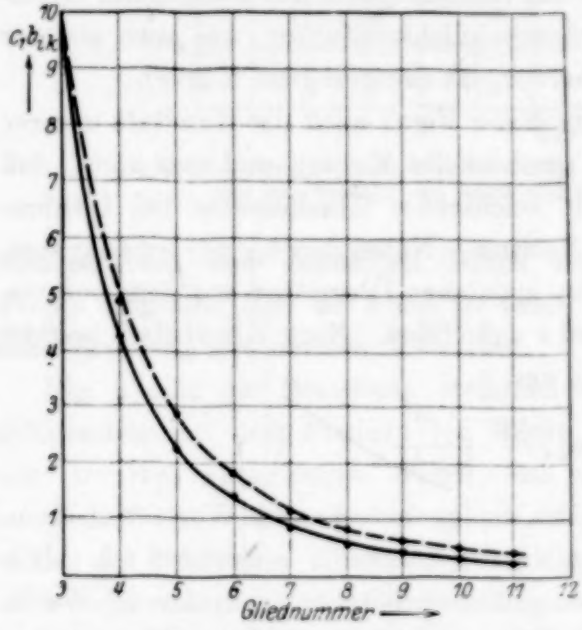


Fig. 5. Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge. Lithium, – – – Natrium.

muß man die für die Gesamtintensität maßgebende Größe $a_{ki} \cdot \nu$ mit $J_{n,1}$ vergleichen.

Tabelle 2.

n	Lithium		Natrium	
	$k_1 a_{ki} \nu_{Li}$ beob.	$k_2 J_{n,1_H}$ ber.	$k_3 a_{ki} \nu_{Na}$ beob.	$k_4 J_{n,2_H}$ ber.
4	10	11,45	—	—
5	5,58	5,90	10	11,30
6	3,44	3,44	6,12	6,62
7	2,30	2,16	4,20	4,20
8	1,52	1,45	2,82	2,82
9	1,03	1,02	1,98	1,99
10	0,81	0,75	1,46	1,46
11	0,63	0,56	1,12	1,09
12	0,44	0,43	0,90	0,85
13	—	—	0,73	0,67
14	—	—	0,62	0,54

In Tabelle 2 ist dieser Vergleich durchgeführt worden indem die verschiedenen $J_{n,1}$-Werte berechnet sind. Beide sind mit Faktoren k_1 und k_2 multipliziert, so daß die zwei Zahlen bei einer höheren Quantenzahl ($n = 6$) übereinstimmen. In derselben Tabelle wiederholen wir die früher ausgeführte Vergleichung zwischen unseren Natriumversuchen und der Paulischen Formel der Balmerserie. Wegen der Verschiedenheit im Bau des Wasserstoffatoms und der Atome der Alkalimetalle ist eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten bei kleinen Quantenzahlen nicht zu erwarten. Bei kleinen Quantenzahlen weichen die berechneten und die beobachteten Intensitäten

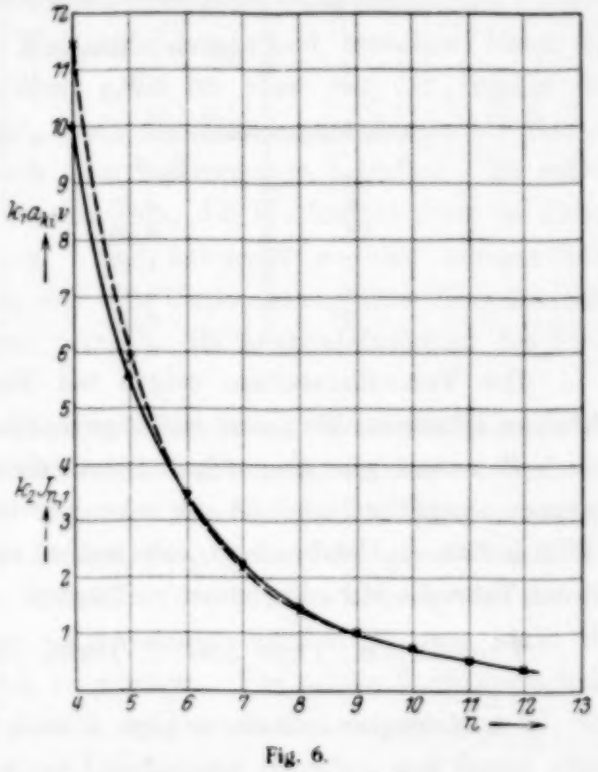


Fig. 6.

Vergleich zwischen den von Pauli berechneten Intensitäten der Linien der Lymanserie und den beobachteten Intensitäten der Hauptserienlinie des Lithiums.

auch ein wenig voneinander ab, doch besteht bei höheren Quantenzahlen sowohl für Lithium als auch für Natrium eine recht gute Übereinstimmung.

Die für die Natriumversuche bei den höchsten Quantenzahlen auftretende kleine Abweichung kann — wie früher erwähnt — durch eine Ungenauigkeit der Ausmessung dieser sehr schmalen Linien erklärt werden.

In der Fig. 6 haben wir das Produkt $k_1 a_{ki} \nu$ und zum Vergleich auch die berechnete Intensität $k_2 J_{n,1}$ für Lithium als Funktion der Quantenzahl n eingezeichnet (ausgezogene und gestrichelte Kurve). Die Abweichungen bei kleinen und die recht gute Übereinstimmung bei größeren Quantenzahlen geht aus dieser Figur besonders klar hervor.

Unsere Versuche geben direkt die b_{ik}, es erscheint daher angebracht, diese Größen unmittelbar mit den b_{ik} des Wasserstoffatoms zu vergleichen. Dieser Vergleich muß etwas anders ausfallen als der Vergleich der a_{ki}, da in dem letzteren ein Faktor ν^3 vorhanden ist, der verschieden ist, je nachdem man für ν die Schwingungszahl der Wasserstofflinien oder der Alkalilinien einsetzt. Wir entnehmen der Abhandlung von Sugiura[1] die nach Pauli berechneten b_{ik}.

Tabelle 3.

n	Beob. für Li-Hauptserie $c \cdot b_{ik}$	Ber. für Lymanserie $c b_{ik} = \frac{c'}{\nu_{Li}} \cdot f_{ik_H}$
4	10	10
5	4,25	4,18
6	2,28	2,42
7	1,41	1,46
8	0,89	0,96
9	0,59	0,66

Die Versuchsresultate zeigen bei dieser Vergleichsweise auch bei kleinen Quantenzahlen eine recht gute Übereinstimmung. Sugiura hat auch Berechnungen über die kontinuierliche Absorption bei der Seriengrenze ausgeführt und ist zu sehr interessanten Resultaten gekommen. Wir hoffen in Verbindung mit neuen experimentellen Resultaten auf diese Tatsache zurückkommen zu können.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 16. Juni 1927.

[1] M. Y. Sugiura, Journ. de phys. **3**, 113, 1927.

Über die Quantenmechanik der Stoßvorgänge.

Von **P. Dirac**, zurzeit in Göttingen.

(Eingegangen am 28. Juni 1927.)

Die Wellengleichung der Quantenmechanik für Stoßvorgänge wird in Impulsveränderlichen gelöst. Die Streuungswahrscheinlichkeit und die Ausbeutefunktion ergeben sich dann durch eine Untersuchung der Singularitätsstellen der Wellenfunktion. Die Methode, angewandt auf den Fall, wo das stoßende Teilchen absorbiert werden kann, liefert die Breite einer Absorptionslinie.

Einleitung. Die Stöße eines Teilchens mit einem beliebigen Streukörper sind in der Quantenmechanik ausführlich von Born[1] betrachtet worden, der eine Störungstheorie gemacht hat, um in der Zeit periodische Lösungen der Schrödingerschen Wellengleichung zu finden. Diese Lösungen bestehen aus ein- und auslaufenden Wellen, deren Amplitudequadrate nach den Gesetzen der Quantenmechanik gewissen Dichten von einfallenden bzw. zerstreuten Teilchen entsprechen und daher die Wahrscheinlichkeit liefern, daß ein Teilchen in irgend einer gegebenen Weise zerstreut wird.

Nach dem Bornschen Verfahren benutzt man die räumlichen Koordinaten des Teilchens in der Wellengleichung, und berechnet dann die Lösung in diesen Veränderlichen. Es ist aber nur der Impuls des Teilchens, der uns interessiert, weil die Streuungswahrscheinlichkeiten nur diesen Impuls vor und nach dem Stoßvorgange betreffen. Es würde daher ein unmittelbareres Verfahren sein, die Wellengleichung in diesen Impulsveränderlichen zu lösen. Man bekommt so eine uneigentliche Funktion der p Veränderlichen, und eine Untersuchung ihrer Singularitätsstellen liefert, wie wir zeigen werden, die Ausbeutefunktion des Stoßvorganges.

Die beiden Verfahren müssen natürlich immer dieselben Endresultate liefern und für Elektronenstöße wird wahrscheinlich keines vor dem anderen einen großen Vorteil haben. Man kann aber die Zerstreuung von Licht durch Atome als Stoßvorgänge von Lichtquanten mit den Atomen betrachten, wenn die Intensität des Lichtes klein ist, so daß die Lichtquanten als unabhängig angenommen werden können, statt der Einstein-Boseschen Statistik zu genügen. Für solche Vorgänge scheint das p-Verfahren bequemer zu sein, weil es immer unangenehm ist, von den räumlichen Koordinaten eines Lichtquants zu reden, und ferner würde

[1] ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

die Polarisation der Lichtquanten in dem q-Verfahren Schwierigkeiten machen, weil der Polarisationswinkel nicht mit den räumlichen Koordinaten, wohl aber mit den Impulskoordinaten vertauschbar ist.

Die verallgemeinerte Schrödingersche Wellengleichung in beliebigen Veränderlichen α lautet

$$\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\alpha) = \int H(\alpha, \alpha')\,\psi(\alpha')\,d\alpha',$$

wo der die Hamiltonsche Funktion darstellende Kern $H(\alpha, \alpha')$ häufig eine uneigentliche Funktion seiner Veränderlichen α, α' ist, die $\delta(\alpha - \alpha')$, $\delta'(\alpha - \alpha')$ usw. enthält. Wir erhalten eine periodische Lösung, die der Gesamtenergie W_0 entspricht, durch den Ansatz

$$\psi(\alpha) = u(\alpha)\,e^{-2\pi i W_0 t/h},$$

wo u nicht die Zeit t enthält; das gibt die seit lange in der Quantentheorie benutzte Eigenwertgleichung [1]

$$W_0\,u(\alpha) = \int H(\alpha, \alpha')\,u(\alpha')\,d\alpha'. \tag{1}$$

§ 1. Stoßvorgänge bei einem Freiheitsgrad. Um das Prinzip der Methode in der einfachsten Weise zu erläutern, werden wir zuerst den ein-dimensionalen Fall betrachten und nur die erste Näherung ausrechnen. Ferner werden wir annehmen, daß der Streukörper ein fester Punkt ist. Infolgedessen hat das System nur einen einzigen Freiheitsgrad, und wir können in der Gleichung (1) als Veränderliche den Impuls p allein benutzen. Die Hamiltonsche Funktion ist nun

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \varepsilon V,$$

wo m die Masse des Teilchens, ε eine kleine Konstante, und εV die potentielle Energie zwischen dem Teilchen und dem Streukörper ist. Der Kern dieses H ist

$$H(p, p') = \frac{1}{2m}p^2\delta(p - p') + \varepsilon V(p, p').$$

Also lautet die Eigenwertgleichung (1)

$$W_0\,u(p) = \frac{1}{2m}p^2\,u(p) + \varepsilon\int V(p, p')\,u(p')\,dp'$$

oder

$$(p_0^2 - p^2)\,u(p) = 2m\varepsilon\int V(p, p')\,u(p')\,dp', \tag{2}$$

wo p_0 gleich $(2mW_0)^{1/2}$ ist und daher den ursprünglichen Impuls des Teilchens bedeutet.

---

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 581, 1926, Kapitel 3, Gleichung (15).

Nach dem Born- und Schrödingerschen Näherungsverfahren lösen wir diese Gleichung durch den Ansatz

$$u = u_0 + \varepsilon u_1.$$

Hier ist u_0 die den einfallenden Teilchen entsprechende Wellenfunktion und hat die Gestalt $a_0 \delta(p - p_0)$. Diese stellt eine Dichte $|a_0|^2/h$ der Teilchen dar, wie man leicht verifizieren kann, wenn man sie in räumliche Veränderliche transformiert. Die Gleichung (2) liefert nun in erster Näherung

$$(p_0^2 - p^2) u_1(p) = 2m \int V(p, p') u_0(p')\, dp' = 2m a_0 V(p, p_0),$$

die die allgemeine Lösung

$$u_1(p) = \frac{2m a_0 V(p, p_0)}{p_0^2 - p^2} + c' \delta(p - p_0) + c'' \delta(p + p_0) \qquad (3)$$

hat, wo c' und c'' willkürliche Konstanten sind. Die physikalische Bedeutung dieser zwei Konstanten ist die, daß man einlaufende, einem Impuls p_0 oder $-p_0$ des Teilchens entsprechende Wellen mit irgend einer Amplitude der Größenordnung ε den schon angenommenen einlaufenden Wellen $a_0 \delta(p - p_0)$ hinzufügen kann. Wir suchen eine Lösung, die nur den einlaufenden Wellen $a_0 \delta(p - p_0)$ entspricht, und daher müssen wir c' und c'' so wählen, daß u_1 nur auslaufende Wellen darstellt. Seien $u'(p)$ und $u''(p)$ Wellenfunktionen, die typische auslaufende, dem Impuls p_0 bzw. $-p_0$ des Teilchens entsprechende Wellen darstellen, so muß u_1 die Gestalt

$$u_1(p) = \gamma' u'(p) + \gamma'' u''(p) + g(p) \qquad (4)$$

haben, wo γ' und γ'' Konstanten sind und $g(p)$ irgend eine für p gleich p_0 oder $-p_0$ endlich bleibende Funktion von p ist, die ein Fourierintegral von Wellen und daher keine ein- oder auslaufende Wellen darstellt, weil die Wellenamplitude in der Unendlichkeit verschwindet.

Wir nehmen an, daß $u'(p)$ der Koordinatenwellenfunktion

$$\left.\begin{aligned} u'(x) &= e^{2\pi i p_0 x/h} && x > 0, \\ u'(x) &= 0 && x < 0 \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

entspricht, die auslaufende Teilchen mit dem Impuls p_0 und der Dichte Eins darstellt. Es folgt

$$\begin{aligned} u'(p) &= h^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p x/h} u'(x)\, dx \\ &= h^{-1/2} \int_{0}^{\infty} e^{2\pi i (p_0 - p) x/h}\, dx \\ &= i h^{1/2} / 2\pi (p_0 - p), \end{aligned}$$

(wenn man den Faktor $e^{-\alpha x}$ dem Integrand hinzufügt, um es konvergent zu machen und α nach Null streben läßt). Dieser Ausdruck für $u'(p)$ gilt natürlich nur, wenn p nicht gleich p_0 ist. Um die Bestimmung von $u'(p)$ zu ergänzen, müssen wir auch sein über ein kleines Gebiet $p_0 - \alpha$ bis $p_0 + \alpha$ erstrecktes Integral feststellen. Sei

$$\int_{p_0-\alpha}^{p_0+\alpha} u'(p)\,dp = \frac{i h^{1/2}}{2\pi}\, k.$$

Dann ist

$$u'(x) = h^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i p x/h} u'(p)\,dp$$

$$= h^{-1/2}\Big[\int_{-\infty}^{p_0-\alpha} + \int_{p_0-\alpha}^{p_0+\alpha} + \int_{p_0+\alpha}^{\infty}\Big] e^{2\pi i p x/h} u'(p)\,dp$$

$$= \frac{i}{2\pi}\, e^{2\pi i p_0 x/h}\Big[\int_{-\infty}^{p_0-\alpha} + \int_{p_0+\alpha}^{\infty}\Big] \frac{e^{2\pi i (p-p_0) x/h}}{p_0 - p}\,dp + \frac{i}{2\pi}\, k e^{2\pi i p_0 x/h}$$

$$= \frac{i}{2\pi}\, e^{2\pi i p_0 x/h}\Big\{\Big[\int_{-\infty}^{-\alpha'} + \int_{\alpha'}^{\infty}\Big] \frac{-\cos y}{y}\,dy + \beta\int_{-\infty}^{\infty} \frac{-i\sin y}{y}\,dy + k\Big\},$$

wenn man

$$2\pi(p - p_0)|x|/h = y$$

setzt, wo α' gleich $2\pi\alpha|x|/h$ ist und β den Wert 1 für $x > 0$ und -1 für $x < 0$ hat. Die in der Klammer [ ] stehenden Integrale verschwinden und es erfolgt das Resultat

$$u'(x) = e^{2\pi i p_0 x/h}(\tfrac{1}{2}\beta + i k/2\pi),$$

das mit (5) übereinstimmt, wenn k gleich $-i\pi$ ist. Also ist

$$u'(p) = \frac{i h^{1/2}}{2\pi}\left[\frac{1}{p_0 - p} - i\pi\delta(p_0 - p)\right]; \qquad (6)$$

dabei soll hier und überall im folgenden die Bedeutung des Symbols $1/x$, wenn es nötig ist, daß es einen Sinn haben soll für in der Nähe von Null liegende Werte von x, so ergänzt werden, daß sein über das kleine Intervall $-\alpha$ bis α erstrecktes Integral gleich Null ist. Also ist das Integral $\int_{-c_1}^{c_2} \frac{f(x)}{x}\,dx$ wohl bestimmt, wenn $f(x)$ eine beliebige kontinuierliche Funktion von x ist und c_1 und c_2 positive Zahlen sind; es ist tatsächlich durch

$$\operatorname*{Lim}_{\alpha\to 0}\Big[\int_{-c_1}^{-\alpha} + \int_{\alpha}^{c_2}\Big] \frac{f(x)}{x}\,dx$$

definiert.

In derselben Weise beweist man, daß die Impulswellenfunktion

$$u''(p) = \frac{ih^{1/2}}{2\pi}\left[\frac{1}{p_0+p} - i\pi\delta(p_0+p)\right]$$

der Koordinatenwellenfunktion

$$u''(x) = 0 \qquad x > 0,$$
$$u''(x) = e^{-2\pi i p_0 x/h} \qquad x < 0$$

entspricht und auslaufende Teilchen vom Impuls $-p_0$ und von der Dichte Eins darstellt.

Wenn wir die c' und c'' in der Gleichung (3) so wählen, daß sie die Gestalt (4) hat, dann lautet sie

$$u_1(p) = \frac{m a_0 V(p, p_0)}{p_0}\left\{\left[\frac{1}{p_0-p} - i\pi\delta(p_0-p)\right] + \left[\frac{1}{p_0+p} - i\pi\delta(p_0+p)\right]\right\}.$$

Die Koeffizienten γ' und γ'' haben die Werte

$$\gamma' = \frac{2\pi}{ih^{1/2}}\frac{m a_0 V(p_0, p_0)}{p_0}, \qquad \gamma'' = \frac{2\pi}{ih^{1/2}}\frac{m a_0 V(-p_0, p_0)}{p_0}$$

und das $g(p)$ ist

$$g(p) = \frac{m a_0}{p_0}\left\{\frac{V(p,p_0) - V(p_0,p_0)}{p_0-p} + \frac{V(p,p_0) - V(-p_0,p_0)}{p_0+p}\right\},$$

das endlich für p gleich p_0 oder $-p_0$ bleibt.

Die Dichte der zerstreuten Teilchen ist in erster Näherung

$$\varepsilon^2 |\gamma''|^2 = \frac{4\pi^2}{h}\frac{\varepsilon^2 m^2 |a_0|^2}{p_0^3} |V(-p_0, p_0)|^2$$

und die Zerstreuungswahrscheinlichkeit ist daher gleich

$$\frac{4\pi^2 \varepsilon^2 m^2}{p_0^2} |V(-p_0, p_0)|^2.$$

§ 2. Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Fall. Wir gehen nun zum dreidimensionalen Falle über und benutzen als das Teilchen beschreibende Veränderliche seine kinetische Energie T und die Polarwinkel Θ und Φ, die seine Bewegungsrichtung bestimmen. Außerdem brauchen wir im allgemeinen eine oder mehrere Veränderliche J, die den stationären Zustand des Streukörpers feststellen. Statt T ist es bequemer die Gesamteigenenergie $E = T + H_0(J)$ des Teilchens und Streukörpers zusammen zu benutzen, wo $H_0(J)$ die Energie des Streukörpers allein ist. Die Gesamtenergie ist dann $H = E + \varepsilon V$, wo εV die Wechsel-

wirkungsenergie bedeutet. Die Eigenwertgleichung (1) für eine periodische Wellenfunktion, die der Gesamtenergie $H = W_0$ entspricht, lautet nun

$$(W_0 - E)\, u(E, \Theta, \Phi, J)$$
$$= \varepsilon \Sigma_{J'} \iiint V(E, \Theta, \Phi, J; E', \Theta', \Phi', J')\, u(E', \Theta', \Phi', J') \sin\Theta' d\Theta' d\Phi' dE', \quad (7)$$

wenn wir zur Bequemheit die Dichtefunktion $\sin\Theta$ annehmen.

Wir machen nun den Ansatz

$$u = u_0 + \varepsilon u_1 + \varepsilon^2 u_2 + \varepsilon^3 u_3 + \cdots,$$

wo u_0 die einfallenden Teilchen darstellt. Wir nehmen

$$u_0(E, \Theta, \Phi, J) = a_0 \delta_{J, J_0} \delta(E - W_0) \delta(\Theta - \Theta_0) \delta(\Phi - \Phi_0)/\sin\Theta_0$$

an, wo Θ_0, Φ_0 die Richtung der einfallenden Teilchen und J_0 der Anfangszustand des Streukörpers ist. Für $r > 0$ liefert die Gleichung (7)

$$(W_0 - E)\, u_r(E, \Theta, \Phi, J)$$
$$= \Sigma_{J'} \iiint V(E, \Theta, \Phi, J; E', \Theta', \Phi', J') u_{r-1}(E', \Theta', \Phi', J') \sin\Theta' d\Theta' d\Phi' dE', \quad (8)$$

was durch

$$u_r(E, \Theta, \Phi, J)$$
$$= \left[\frac{1}{W_0 - E} + c_r \delta(W_0 - E)\right] \Sigma_{J'} \iiint V(E, \Theta, \Phi, J;\ E', \Theta', \Phi', J')$$
$$u_{r-1}(E', \Theta', \Phi', J') \sin\Theta' d\Theta' d\Phi' dE' \quad (9)$$

für jedes c_r gelöst wird, und zwar können die c_r auch Funktionen von Θ, Φ und J sein. Wir müssen die c_r so wählen, daß alle die u_r außer u_0 nur auslaufende Wellen darstellen. Jedes dieser u_r wird dann aus einer Wellenfunktion, wie (6), integriert über alle Richtungen Θ, Φ, plus einer für $E = W_0$ endlich bleibenden Funktion bestehen.

Wenn wir $E = f(p)$ setzen, wo p nun den Impulsbetrag des Teilchens bedeutet, transformiert sich die typische Wellenfunktion (6), die nur auslaufende Wellen darstellt, in [1]

$$u'(E) = \frac{1}{f'(p)^{1/2}} u'(p) = \frac{i h^{1/2}}{2\pi} \frac{1}{f'(p)^{1/2}} \left[\frac{1}{p_1 - p} - i\pi\delta(p_1 - p)\right],$$

wo wir p_1 statt p_0 geschrieben haben, weil im gegenwärtigen Falle das zerstreute Teilchen wegen der Erregungsmöglichkeiten des Streukörpers

[1] Wir benutzen hier und auch später die allgemeine Regel für eine Punkttransformation $Q_r = f_r(q)$, nach der die Wellenfunktion sich in

$$\psi(Q) = \left[\frac{\sigma}{\varrho} \frac{\partial(Q_1\, Q_2 \cdots)}{\partial(q_1\, q_2 \cdots)}\right]^{-1/2} \psi(q)$$

transformiert, wo ϱ und σ die Dichtefunktionen für q bzw. Q sind. Der Ausdruck $\int |\psi(q)|^2 \varrho\, dq$ ist also invariant.

nicht notwendig denselben Impulsbetrag wie das einfallende hat. Uns interessieren nur die Werte dieser Funktion in der Nähe der Singularitätsstelle $E = W_0$ oder $p = p_1$. Daher können wir $f'(p_1)$ statt $f'(p)$ schreiben, und auch

$$\frac{1}{p_1 - p} = f'(p_1)\,\frac{1}{W_0 - E}$$

setzen. Ferner ist

$$\delta(p_1 - p) = f'(p_1)\,\delta(W_0 - E).$$

Unsere typische Funktion für auslaufende Wellen $u'(p)$ lautet also in der E-Veränderlichen

$$u'(E) = \frac{i\,h^{1/2}}{2\pi}[f'(p_1)]^{1/2}\left[\frac{1}{W_0 - E} - i\pi\,\delta(W_0 - E)\right]. \qquad (10)$$

Also müssen die c_r in (9) in jedem Falle gleich $-i\pi$ angenommen werden. Für $r > 0$ können wir daher

$$u_r(E, \Theta, \Phi, J) = a_0\,\beta_r(E, \Theta, \Phi, J)\left[\frac{1}{W_0 - E} - i\pi\,\delta(W_0 - E)\right]$$

setzen, und dann wird (9)

$$\begin{aligned}\beta_r(E, \Theta, \Phi, J) &= \frac{1}{a_0}\,\Sigma_{J'}\iiint V(E, \Theta, \Phi, J;\ E', \Theta', \Phi', J')\,u_{r-1}(E', \Theta', \Phi', J')\\ &\qquad \sin\Theta'\,d\Theta'\,d\Phi'\,dE'\\ &= \Sigma_{J'}\iiint V(E, \Theta, \Phi, J;\ E', \Theta', \Phi', J')\\ &\qquad \beta_{r-1}(E', \Theta', \Phi', J')/(W_0 - E')\,.\,\sin\Theta'\,d\Theta'\,d\Phi\,dE' -\\ &- i\pi\,\Sigma_{J'}\iint V(E, \Theta, \Phi, J;\ W_0, \Theta', \Phi', J')\,\beta_{r-1}(W_0, \Theta', \Phi', J')\\ &\qquad \sin\Theta', d\Theta', d\Phi'\end{aligned}$$

für $r > 1$, und

$$\beta_1(E, \Theta, \Phi, J) = V(E, \Theta, \Phi, J;\ W_0, \Theta_0, \Phi_0, J_0)$$

für $r = 1$. Damit sind die Funktionen β_r bestimmt.

Es bleibt nur übrig, das Verhältnis zwischen der Dichte der Teilchen und der Wellenfunktion zu finden, um den Streuungskoeffizient und die Ausbeutefunktion festzustellen. Wir nehmen zwischen p und E die von der Relativitätstheorie geforderte Beziehung an, d. h.

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = T^2 = [E - H_0(J)]^2,$$

die

$$f'(p) = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{c^2 p}{T}$$

gibt. Nun stellt $u'(E)$ ebenso wie $u'(p)$ eine Dichte von einem Teilchen pro Längeneinheit dar. Weil die Geschwindigkeit gleich $c^2 p_1 / T_1$ ist, ist die entsprechende Anzahl pro Zeiteinheit gleich $c^2 p_1 / T_1$. Im drei-

dimensionalen Falle, wenn man die Veränderlichen E, Θ, Φ benutzt, ist dieser Ausdruck gleich der Anzahl pro Zeiteinheit und pro Raumwinkeleinheit. Der Koeffizient von $u'(E, \Theta, \Phi, J)$ in der zerstreuten Wellenfunktion $\sum_{r=1}^{\infty} \varepsilon^r u_r$ ist

$$a_0 \frac{2\pi}{i h^{1/2}} [f'(p_1)]^{-1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \varepsilon^r \beta_r (W_0, \Theta, \Phi, J)$$

$$= a_0 \frac{2\pi}{i h^{1/2}} \left(\frac{T_1}{c^2 p_1}\right)^{1/2} \Sigma \varepsilon^r \beta_r (W_0, \Theta, \Phi, J)$$

und entspricht daher einer Anzahl

$$\frac{c^2 p_1}{T_1} \times |a_0|^2 \frac{4\pi^2}{h} \frac{T_1}{c^2 p_1} |\Sigma \varepsilon^r \beta_r (W_0, \Theta, \Phi, J)|^2$$

Teilchen pro Zeiteinheit und pro Raumwinkeleinheit.

Wenn man u_0 in die Veränderlichen p_x, p_y, p_z transformiert, gibt es [1]

$$u_0(p_x p_y p_z, J) = a_0 \left(\frac{c^2}{pT}\right)^{1/2} \delta_{J, J_0} \delta(E - W_0) \delta(\Theta - \Theta_0) \delta(\Phi - \Phi_0) / \sin \Theta_0$$

$$= a_0 \left(\frac{c^2}{p_0 T_0}\right)^{1/2} \delta_{J, J_0} \frac{p_0 T_0}{c^2} \delta(p_x - p_{x0}) \delta(p_y - p_{y0}) \delta(p_z - p_{z0})$$

$$= a_0 \left(\frac{p_0 T_0}{c}\right)^{1/2} \delta_{J, J_0} \delta(p_x - p_{x0}) \delta(p_y - p_{y_0}) \delta(p_z - p_{z0}).$$

Daher stellt dieser Ausdruck für u_0 eine Dichte $|a_0|^2 p_0 T_0 / h^3 c^2$ der einfallenden Teilchen dar, also eine Anzahl

$$\frac{c^2 p_0}{T_0} |a_0|^2 \frac{p_0 T_0}{h^3 c^2} = |a_0|^2 \frac{p_0^2}{h^3}$$

pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit. Die Streuungswahrscheinlichkeit pro Raumwinkeleinheit ist also

$$4\pi^2 h^2 p_0^{-2} |\Sigma_r \varepsilon^r \beta_r (W_0, \Theta, \Phi J)|^2. \tag{11}$$

§ 3. Theorie der Absorptionslinien. Wir werden nun Stoßvorgänge betrachten, bei denen das Teilchen von dem Streukörper absorbiert und dann wieder ausgestrahlt werden kann. Dieses kann immer passieren, wenn das Teilchen ein Lichtquant und der Streukörper ein gewöhnliches Atom ist, auch in gewissen Fällen, wo das Teilchen ein Elektron ist, wenn der Streukörper ein Ion eines Atoms ist, von dem gleichzeitig zwei Elektronen erregt werden können.

Mathematisch ist nun die Haupteigenschaft des Systems, daß es, außer einem kontinuierlichen Streckenenergiespektrum, auch eine Reihe

[1] Vgl. die Fußnote auf S. 590.

von diskreten Energiewerten hat, die innerhalb der kontinuierlichen Strecke liegen. Wir werden uns hauptsächlich für den Fall interessieren, bei dem das einfallende Teilchen ungefähr die richtige Energie hat, um absorbiert zu werden. Es genügt dann für die Untersuchung der Hauptzüge des Vorgangs anzunehmen, daß es nur einen einzigen diskreten Energiewert gibt, d. h. daß der Streukörper nur einen erregten Zustand hat, bei dem das Teilchen absorbiert wird. Wir werden diesen Zustand e nennen, und den entsprechenden Energiewert W_e. Die Wechselwirkungsenergie εV hat nun, außer den Matrizenelementen $\varepsilon V(E, \Theta, \Phi, J; E', \Theta', \Phi', J')$, auch Matrizenelemente $\varepsilon V(E, \Theta, \Phi, J; e)$ und $\varepsilon V(e; E, \Theta, \Phi, J)$, die Übergängen zwischen dem diskreten und den kontinuierlichen Zuständen entsprechen. Also lautet die Eigenwertgleichung (7) nun

$$\left.\begin{aligned}(W_0 - E)\,u(E,\Theta,\Phi,J) = \varepsilon \Sigma_{J'} \iiint V(E,\Theta,\Phi,J;\ E',\Theta',\Phi',J')\\ u(E',\Theta',\Phi',J')\sin\Theta'\,d\Theta'\,d\Phi'\,dE'\\ + \varepsilon\, V(E,\Theta,\Phi,J;\ e)\,u(e)\\ (W_0 - W_e)\,u(e) = \varepsilon \Sigma_J \iiint V(e;\ E,\Theta,\Phi,J)\,u(E,\Theta,\Phi,J)\\ \sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi\,dE,\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wo $u(e)$ den Wert der Wellenfunktion für den erregten Zustand e bedeutet.

Wir werden nun der Einfachheit halber annehmen, daß keiner der erregten Zustände des Streukörpers, bei denen das Teilchen nicht absorbiert wird, eine Rolle spielt, also daß wir nur den Normalzustand und den Zustand e in Betracht ziehen müssen. (Für Lichtquantenstöße ist dieses der Fall, wenn der Zustand e der tiefste erregte Zustand des Atoms ist.) Die zum kontinuierlichen Spektrum gehörigen Zustände können nun mit den drei Veränderlichen E, Θ, Φ des Teilchens allein beschrieben werden, und wir brauchen keine J. Um die Frage ferner zu vereinfachen, werden wir den den Übergängen zwischen zwei kontinuierlichen Zuständen entsprechenden Anteil $\varepsilon V(E\Theta\Phi; E'\Theta'\Phi')$ der Wechselwirkungsenergie vernachlässigen, was bedeutet, daß keine wahren Streuungsvorgänge stattfinden, daß vielmehr das Teilchen nur absorbiert und dann wieder in eine andere Richtung ausgestrahlt wird. Diese Näherung scheint gerechtfertigt für Lichtquantenstöße; für Elektronenstöße ist allerdings noch nicht genug darüber bekannt. Die Eigenwertgleichungen (12) reduzieren sich nun auf

$$\left.\begin{aligned}(W_0 - E)\,u(E,\Theta,\Phi) &= \varepsilon\, V(E,\Theta,\Phi;\ e)\,u(e)\\ (W_0 - W_e)\,u(e) &= \varepsilon \iiint V(e;E,\Theta,\Phi)\,u(E,\Theta,\Phi)\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi\,dE.\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Wir können diese Gleichungen leicht exakt lösen. Wenn wir den Ausdruck

$$u_0(E,\Theta,\Phi) = a_0\,\delta(E-W_0)\,\delta(\Theta-\Theta_0)\,\delta(\Phi-\Phi_0)/\sin\Theta_0$$

für die einlaufenden Wellen nehmen, liefert uns die erste der Gleichungen(13) den Ausdruck

$$u(E,\Theta,\Phi) = u_0(E,\Theta,\Phi) + \left[\frac{1}{W_0-E} - i\pi\delta(W_0-E)\right]\varepsilon\,V(E,\Theta,\Phi;e)\,u(e) \quad (14)$$

für u, der sich von u_0 um einen Betrag unterscheidet, der nur ausfallende Wellen darstellt. Setzen wir diesen Ausdruck für u in die zweite der Gleichungen (13) ein, so bekommen wir eine Gleichung die $u(e)$ bestimmt, nämlich

$$\begin{aligned}(W_0-W_e)\,u(e) &= \varepsilon a_0 V(e;W_0,\Theta_0,\Phi_0) + \varepsilon^2 u(e)\iiint V(e;E,\Theta,\Phi)\,V(E,\Theta,\Phi;e)\\ &\qquad\left[\frac{1}{W_0-E} - i\pi\delta(W_0-E)\right]\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi\,dE\\ &= \varepsilon a_0\,V(e;\ W_0,\Theta_0,\Phi_0) + u(e)(\alpha - i\beta),\end{aligned}$$

wo

$$\alpha = \varepsilon^2\iiint |V(e;\ E,\Theta,\Phi)|^2/(W_0-E)\,.\,\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi\,dE \quad (15)$$

und

$$\beta = \pi\varepsilon^2\iint |V(e;\ W_0,\Theta,\Phi)|^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi. \quad (16)$$

Also ist

$$u(e) = \frac{\varepsilon a_0\,V(e;\ W_0,\Theta_0,\Phi_0)}{(W_0-W_e-\alpha)+i\beta}.$$

Die Streuungswahrscheinlichkeit pro Raumwinkeleinheit ist nun durch den Koeffizienten von $[1/(W_0-E) - i\pi\delta(W_0-E)]$ in (14) bestimmt, ist also [vgl. den Ausdruck (11)]

$$\begin{aligned}&\frac{1}{|a_0|^2}\,\frac{4\pi^2h^2}{p_0^2}\,|\varepsilon\,V(W_0,\Theta,\Phi;\,e)\,u(e)|^2\\ &= \frac{4\pi^2h^2}{p_0^2}\,\frac{\varepsilon^4\,|V(e;\ W_0,\Theta_0,\Phi_0)|^2\,|V(e;\ W_0,\Theta,\Phi)|^2}{(W_0-W_e-\alpha)^2+\beta^2}.\end{aligned} \quad (17)$$

Dieses ist das Gesetz für die Abhängigkeit der Streuungswahrscheinlichkeit von der Energie (= W_0 + Konstant) des stoßenden Teilchens. In der Nähe der Absorptionslinie können wir W_0 gleich W_e in $V(e;\ W_0,\ \Theta,\ \Phi)$ setzen, also den Zähler und auch die α und β im Nenner von (17) als Konstanten betrachten. Wir können nun die Bedeutung der α und β leicht sehen. Die Energie des Teilchens, bei der die Zerstreuung ein Maximum wird, ist nicht durch $W_0 = W_e$ gegeben, sondern ist von diesem Wert um einen Betrag α verschoben. Der Streuungskoeffizient ist symmetrisch um diesen verschobenen Energiewert $W_0 = W_e + \alpha$ und

nimmt bei einer weiteren Verschiebung vom Betrag $\pm\beta$ den halben Maximalwert an; also ist β die Halbbreite der Absorptionslinie.

Die Gesamtstreuungswahrscheinlichkeit ist durch das über alle Raumwinkel erstreckte Integral von (17) gegeben, also durch

$$\frac{4\pi h^2}{p_0^2}\,\frac{\varepsilon^2\beta\,|V(e;\ W_e, \Theta_0, \Phi_0)|^2}{(W_0 - W_e - \alpha)^2 + \beta^2} \tag{18}$$

nach (16). Wenn wir statt monochromatischer einfallender Teilchen ein kontinuierliches Spektrum nehmen, dessen Dichte pro Energieeinheit, pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit gleich Eins ist, so ist die Gesamtanzahl der zerstreuten Teilchen pro Zeiteinheit durch das über W_0 erstreckte Integral von (18), d. h. durch

$$\frac{4\pi^2 h^2}{p_0^2}\,\varepsilon^2\,|V(e;\ W_e, \Theta_0, \Phi_0)|^2 \tag{19}$$

gegeben.

Man kann durch eine Untersuchung von nicht periodischen Lösungen der Wellengleichung Emissions- und Absorptionskoeffizienten einführen. Man findet dann[1], daß wenn das System im Zustand e ist, die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit und pro Raumwinkeleinheit, daß das Teilchen ausgestrahlt wird, gleich

$$\frac{4\pi^2}{h}\,\varepsilon^2\,|V(e;\ W_e, \Theta, \Phi)|^2$$

ist. Das über alle Raumwinkel erstreckte Integral dieses Ausdrucks, das der Ausstrahlungskoeffizient ist (im Lichtquantenfalle ist es genau das Einsteinsche A), ist

$$\frac{4\pi^2}{h}\,\varepsilon^2 \iint |V(e;\ W_e, \Theta, \Phi)|^2 \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi = \frac{4\pi}{h}\,\beta$$

nach (16). Also besteht ein einfaches Verhältnis zwischen dem Ausstrahlungskoeffizient oder der Abklingungszeit und der Halbbreite β, das dasselbe ist wie nach der klassischen Theorie des gedämpften harmonischen Oszillators. Ferner findet man, daß der entsprechende Absorptionskoeffizient (das Einsteinsche B) gleich dem Ausdruck (19) ist, abgesehen von einem Faktor h, der entsteht, weil (19) sich auf Energien statt Frequenzen bezieht. Daher wird die Gesamtanzahl der zerstreuten Teilchen richtig gegeben, wenn man bloß Absorptionen und Emissionen nach den Einsteinschen Gesetzen annimmt.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

[1] P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927. Anwendung des Ausdrucks (24).

Über das Gibbs-Ewaldsche reziproke Gitter und den dazugehörigen Raum.

Von **A. L. Patterson** aus Montreal (Canada).

(Eingegangen am 23. Juli 1927.)

In der nachfolgenden Mitteilung wird der zum Gibbs-Ewaldschen reziproken Gitter gehörige reziproke Raum aus dem gewöhnlichen Raume durch eine Transformation abgeleitet, die auf dem Fourierschen Integralsatz beruht.

Das reziproke Gitter von J. W. Gibbs[1] wurde zuerst von P. P. Ewald[2] angewandt, um die Auswertung von Lauediagrammen klarzumachen. Die Methode ist kürzlich von J. D. Bernal[3] insbesondere zur Indizierung von Drehkristalldiagrammen ausgearbeitet worden.

M. v. Laue[4] benutzt den Gedanken, daß die Interferenzfunktion eines endlichen Kristalls als eine Gewichtsfunktion in dem Raume, der durch das reziproke Gitter des unendlichen Kristalls definiert ist, aufgefaßt werden kann.

Bis jetzt ist dieser reziproke Raum nur zur Darstellung von dreidimensionalen periodischen, oder annähernd periodischen Gebilden gebraucht worden. In der vorliegenden Arbeit wird eine allgemeine Transformation gegeben, durch die eine beliebige Ortsfunktion in dem ursprünglichen Raume als Ortsfunktion in dem entsprechenden reziproken Raume dargestellt werden kann.

Der reziproke Raum und das Fouriersche Integral. Betrachten wir eine Funktion $f(x_i)$, die der Einfachheit halber überall als stetig und differenzierbar vorausgesetzt wird. Im Unendlichen soll sie verschwinden oder unabhängig von der Richtung einem konstanten Werte zustreben. Das Integral $\int_{-\infty}^{\infty}\int\int\int f(x_i)\,dx_1\,dx_2\,dx_3$ soll existieren[5]. Die Funktion $F(u_i)$, die gegeben ist durch

$$F(u_i) = \int_{-\infty}^{\infty}\int\int\int f(x_i)\, e^{-i\sum u_i x_i}\, dx_1\, dx_2\, dx_3, \qquad (1)$$

[1] Gibbs-Wilson, Vector Analysis, New York 1902.

[2] P. P. Ewald, ZS. f. Krist. **56**, 129, 1921. Siehe auch die besonders schöne Beschreibung dieses Gegenstandes von demselben Verfasser im Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) Bd. XXIV, S. 240. Berlin, Springer, 1927.

[3] J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 117, 1926.

[4] M. v. Laue, ZS. f. Krist. **64**, 115, 1926.

[5] Es können natürlich auch allgemeinere Voraussetzungen über die Funktion $f(x_i)$ gemacht werden. Es sei auch bemerkt, daß sie nicht reell zu sein braucht.

ist dann nichts anderes als die zur „Frequenz“ (u_1, u_2, u_3) gehörige „Spektraldichte“ [1]. Wir werden sie die Amplitudenfunktion nennen. Aus (1) ist durch Entwicklung in eine Taylorsche Reihe leicht zu ersehen, daß die Funktion $F(u_i)$ gegen eine Translation des Koordinatensystems (x_i) invariant ist.

Ersetzen wir die Funktion $f(x_i)$ durch

$$f(x_i) = \sum_{h_i=-\infty}^{\infty} \sum \alpha_{h_i} e^{2\pi i \Sigma \frac{h_i x_i}{a_i}}, \tag{2}$$

die irgend eine Ortsfunktion eines Kristalls (z. B. Streuungsvermögen) darstellen möge. Dann hat die entsprechende Funktion $F(u_i)$ überall den Wert Null, mit Ausnahme der Punkte $u_i = 2\pi h_i/a_i$, wo sie die Werte α_{h_i} hat. Der Raum der u_i ist dann der reziproke Raum, der von v. Laue gebraucht worden ist; er ist 2π-mal so groß wie der von Ewald benutzte. In dem zu diesem Raume gehörigen reziproken Gitter ist jedem Punkte ein Gewicht zugeordnet. Dieses Gewicht ist gleich dem Koeffizienten des n-ten Gliedes in der Fourierentwicklung der Funktion, die die Belastung der einzelnen Ebenen der mit $(h_1/n, h_2/n, h_3/n)$ indizierten Netzebenenschar darstellt. n ist hier der größte gemeinsame Teiler der ganzen Zahlen (h_1, h_2, h_3).

Die Transformation (1) ist dann anwendbar auf eine beliebige Funktion $f(x_i)$, die die obenerwähnten analytischen Bedingungen erfüllt. Sie ist ein spezieller Fall der bekannten allgemeinen Operation W, die definiert ist durch das Integral

$$\Phi(u_i) = W\varphi(x_i) = \iiint K(x_i, u_i)\, \varphi(x_i)\, dx_1\, dx_2\, dx_3, \tag{3}$$

wo $K(x_i, u_i)$ eine Funktion der zwei Koordinatentripel ist (gewöhnlicherweise eine orthogonale Funktion), und die Integrale über den ganzen Raum zu erstrecken sind, bzw. über einen Elementarbereich, falls die Funktionen φ und K beide periodisch mit demselben Elementarbereich sind.

Wir bezeichnen die Funktionen im ursprünglichen Raume mit kleinen Buchstaben — z. B. $f(x_i)$ —, die entsprechenden im reziproken Raume mit großen — z. B. $F(u_i)$.

Der reziproke Raum geht wieder in den ursprünglichen Raum über durch Anwendung der Transformation

$$f(x_i) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \iint F(u_i)\, e^{i\Sigma u_i x_i}\, du_1\, du_2\, du_3. \tag{4}$$

[1] Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik **1**, 89. Berlin, Springer, 1924.

(1) und (4) sind also die bekannten Reziprozitätsformeln des Fourierschen Integrals[1].

Anwendung des reziproken Raumes. Besonders interessant ist die Anwendung des reziproken Raumes auf Beugungsprobleme. In diesem Falle ist $f(x_i)$ das Streuungsvermögen, und als Gewicht im reziproken Raume ist zu setzen $|F(u_i)|^2$ statt $F(u_i)$, wie oben[2].

Die von Ewald konstruierte „Ausbreitungskugel" im reziproken Gitter kann man ohne weiteres in den reziproken Raum übertragen. Dann läßt sich die abgebeugte Intensität als eine Funktion des Gewichts ausdrücken, das sich an einem bestimmten Orte des reziproken Raumes befindet. Die Koordinaten (u_i) dieses Ortes lassen sich nach der Ewaldschen Konstruktion als Funktion der benutzten Wellenlänge und der Einfalls- und Beobachtungsrichtung leicht berechnen[3].

Wenn wir also den durch das Fouriersche Integral gewonnenen reziproken Raum benutzen, ist es möglich, diese Konstruktion zur Berechnung der Beugung an Körpern von beliebiger Gestalt anzuwenden.

Beispiel. Als Beispiel werden wir den reziproken Raum konstruieren, der das Beugungsvermögen eines idealen endlichen Kristalls darstellt. Im Kristall sei das Beugungsvermögen $\varrho(x_i)$ gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \varrho(x_i) &= \sum_{h_i=-\infty}^{\infty}\sum\sum \alpha_{h_i} e^{2\pi i \Sigma \frac{h_i x_i}{a_i}}, \quad \text{wo } -M_i a_i \leqslant x_i \leqslant M_i a_i \\ \text{und} \\ \varrho(x_i) &= 0, \qquad\qquad \text{wo } |x_i| > M_i a_i. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Hierin sind die M_i positive ganze Zahlen. Die Koeffizienten α_{h_i} sind die gewöhnlichen Fourierschen Koeffizienten

$$\alpha_{h_i} = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_0^{a_1}\int_0^{a_2}\int_0^{a_3} \varrho(r_i)\, e^{2\pi i \Sigma \frac{h_i r_i}{a_i}}\, dr_1 dr_2 dr_3. \tag{6}$$

Wir bilden jetzt die Amplitudenfunktion $P(u_i)$, wo wir $A_i = u_i a_i$ setzen, d. h.

$$P(u_i) = \sum_{h_i=-\infty}^{\infty}\sum\sum \int_{-M_i a_i}^{M_i a_i}\int\int \alpha_{h_i} e^{i\left[\Sigma \frac{(2\pi h_i - A_i) x_i}{a_i}\right]} dx_1 dx_2 dx_3. \tag{7}$$

---

[1] Courant-Hilbert, l. c. S. 64.

[2] Man nennt $|F(u_i)|^2$ die Intensitätsfunktion.

[3] Vgl. M. v. Laue, l. c.

Durch Auswertung dieses Integrals finden wir

$$P(u_i) = \sum_{h_i=-\infty}^{\infty} \sum \alpha_{h_i} a_1 a_2 a_3 \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin M_i (2\pi h_i - A_i)}{(2\pi h_i - A_i)/2}. \quad (8)$$

Unter dem Produktzeichen multiplizieren wir Nenner und Zähler mit $\prod_{i=1}^{3} \sin A_i/2$. Wir erhalten dann

$$P(u_i) = \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin M_i A_i}{\sin A_i/2} \sum_{h_i=-\infty}^{\infty} \sum \alpha_{h_i} a_1 a_2 a_3 \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin A_i/2}{(2\pi h_i - A_i)/2}. \quad (9)$$

Die Funktion $\prod_{i=1}^{3} \frac{\sin M_i A_i}{\sin A_i/2}$ ist nichts anderes als die bekannte Interferenzfunktion, die nur abhängig ist von der Zahl der Wiederholungen M_i. Die Funktion unter dem Summenzeichen drückt die Beugung aus, die aus einem Elementarbereich allein stammt. Das Intensitätsmaximum für irgend einen ganzzahligen Punkt $A_i = 2\pi h_i$ ist dann gegeben durch

$$|P|^2_{max} = 64\, M_1^2 M_2^2 M_3^2\, a_1^2 a_2^2 a_3^2\, |\alpha_{h_i}|^2. \quad (10)$$

In unmittelbarer Nähe dieses Punktes ist der Verlauf der Intensitätsfunktion

$$|P(A_i)|^2 = 64\, a_1^2 a_2^2 a_3^2 \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin^2 M_i A_i}{(2\pi h_i - A_i)^2}. \quad (11)$$

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor R. O. Herzog für die freundliche Aufnahme in seinem Institut meinen besten Dank auszusprechen. Dem „National Research Council of Canada" möchte ich auch an dieser Stelle für die Bewilligung eines Stipendiums danken, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Über ultrarote Absorptionsspektra der Flüssigkeiten.

Von **E. N. Gapon** in Charkow.

(Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Die Untersuchungen von F. Haber[1] und V. Henri[2] haben gezeigt, daß die ultravioletten Absorptionsstreifen ganze Vielfache einiger ultraroter Streifen sind. Dieselben Verhältnisse wurden auch zwischen den Absorptionsstreifen, die zu einer bestimmten Gegend des Spektrums gehören, beobachtet.

L. Marton[3] erforschte die Absorptionsspektra einiger organischer Verbindungen. Die Schwingungszahl der Linien mit allerkleinsten Zahlen durch ν_c ausdrückend, kann man zur Berechnung der anderen Absorptionsstreifen die sehr einfache Gleichung

$$\nu_i = \nu_c \cdot \sqrt{n} \tag{1}$$

aufstellen, wo n eine Reihe ganzer Zahlen ist (Tabelle 1).

Die Übereinstimmung ist genügend befriedigend. Für die theoretische Berechnung der Schwingungszahl der Absorptionsstreifen muß man ν_c kennen. Diese Größe kann man bestimmen, indem man von folgenden Überlegungen ausgeht.

Wenn die Molekeln eine gewisse Rotationsbewegung um das Gleichgewichtszentrum vollführen, haben wir:

$$u = 2\pi r \nu,$$

wo u die Geschwindigkeit der Molekeln, r den Radius der Bahn und ν die Schwingungszahl bedeuten. Setzen wir voraus, daß die Flüssigkeiten sich im korrespondierenden Zustand befinden, wobei ihre kinetische Energie der korrespondierenden Temperatur proportional ist:

$$\tfrac{1}{2} m u^2 = \text{const} \cdot T_{cor},$$

so erhalten wir, u durch den oben genannten Wert ersetzend,

$$m \nu^2 r^2 = \text{const} \cdot T_{cor}. \tag{a}$$

Andererseits haben wir nach Stefan:

$$P V_{cor} = \text{const} \cdot T_{cor}, \tag{b}$$

wo P der innere Druck der Flüssigkeit, V_{cor} das Molekularvolumen ist. Indem wir T_{cor} aus den Gleichungen (a) und (b) eliminieren, erhalten wir:

$$m \nu^2 r^2 = \text{const} \cdot P V_{cor}. \tag{c}$$

---

[1] F. Haber, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 1121, 1911.
[2] V. Henri, Verhandl. d. Opt. Inst. (russ.) **1**, N 2, 1919.
[3] L. Marton, ZS. f. phys. Chemie **117**, 97, 1925.

Tabelle 1.

Benzol			Toluol			o-Xylol		
n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.
1	90,9	(90,9)	1	88,8	(88,8)	1	89,1	(89,1)
2	121,5	128,5	2	125,0	125,6	2	126,1	126,0
4	176,7	181,8	4	175,7	177,6	4	175,7	178,2
8	252,0	257,1	8	252,0	251,2	8	252,0	252,0

m-Xylol			p-Xylol			Mesitylen		
n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.
1	88,5	(88,5)	1	88,5	(88,5)	1	90,0	(90,0)
2	126,1	125,2	2	124,0	125,2	2	126,8	127,3
4	175,7	177,0	4	175,7	177,0	4	174,5	180,0
8	252,0	250,3	8	252,0	250,3	8	252,0	254,5

Fluorbenzol			Chlorbenzol			Hexan		
n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.
1	96,6	(96,6)	1	96,6	(96,6)	1	88,0	(88,0)
2	128,9	136,6	2	127,8	136,6	2	127,2	124,4
4	187,7	193,2	4	187,7	193,2	4	173,4	176,0
8	263,5	255,6	10	300,0	305,5	6	217,4	215,6
						8	252,0	248,9

Cyklohexan			Methylcyklohexan			Dimethylcyklohexan		
n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.
1	86,0	(86,0)	1	90,4	(90,4)	1	87,5	(87,5)
2	126,1	121,6	2	128,9	127,8	2	128,9	123,7
4	172,5	172,0	4	175,7	180,8	4	175,7	175,0
6	220,6	210,7	8	252,0	255,7	6	220,6	214,3
8	252,0	243,2				8	252,0	247,5

Chloroform			Propylaldehyd			Isobutylaldehyd		
n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob.	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.	n	$\nu \cdot 10^{-12}$ beob	$\nu \cdot 10^{-12}$ ber.
1	72,3	(72,3)	1	89,8	(89,8)	1	88,8	(88,8)
3	126,1	125,2	2	131,5	127,0	2	129,3	125,6
6	180,9	177,1	4	183,0	179,6	4	183,0	177,6
9	220,6	216,0	6	220,6	220,0	6	220,6	217,5
13	263,5	260,6	11	300,0	297,8	8	252,0	251,2

Nach G. Jäger[1] ist:

$$P = \frac{\alpha T_{cor}}{\beta_{cor}},$$

[1] G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 117—118, 1906. Vgl. auch E. N. Gapon, Ukrainskyi Chemičnyi Journ. **2**, 321, 1926.

wo α den Ausdehnungskoeffizienten, β den Kompressibilitätskoeffizienten bedeutet. Doch ist αT_{cor} eine konstante Größe (αT_s und αT_k, wo T_s der Siedepunkt, T_k die kritische Temperatur, sind konstante Größen). Deshalb ist:

$$m v^2 r^2 = \text{const} \cdot \frac{V_{cor}}{\beta_{cor}} . \qquad (d)$$

Da $m = \frac{M}{N}$ ist, wo N Avogadros Zahl, $r = \text{const} . \sqrt[3]{V_{cor}}$, so erhalten wir endgültig:

$$\nu_e = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{V_{cor}^{1/3}}{M \beta_{cor}}} . \qquad (2)$$

Praktisch ist es bequemer, bei der Prüfung der Gleichung (2) das Molekularvolumen und den Kompressibilitätskoeffizienten nicht bei korrespondierenden, sondern bei gleichen Temperaturen zu nehmen:

$$\nu_e = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{V^{1/3}}{M \beta}} . \qquad (3)$$

Diese Gleichung für die Schwingungszahl der Flüssigkeiten entspricht der Form nach vollkommen der A. Einsteinschen Gleichung für feste Körper. Die Konstante der Gleichung (3) ist gleich $0{,}34 . 10^{12}$.

Tabelle 2 enthält die berechneten und gefundenen „charakteristischen" Schwingungszahlen ν_e.

Tabelle 2.

	$V(20^0)$	$\beta . 10^8$	$\nu_e . 10^{-12}$ ber.	$\nu_e . 10^{-12}$ beob.
Benzol	88,8	85,2 (25°, Ritzel)	88,1	88,0
Toluol	106,3	75,1 (20°, Richards)	89,0	86,0
Mesitylen . . .	138,1	59,1 (20°, Richards)	91,7	90,0
Chloroform . . .	80,5	89,8 (20°, Richards)	68,2	72,3
Chlorbenzol .	101,7	67,1 (13,3°, Suchodsky)	84,6	96,6
Hexan	130,6	117,5 (20°, Richards)	76,2	88,0
o-Xylol	122,9	65,6 (20°, Richards)	90,9	89,1
m-Xylol	123,1	69,5 (20°, Richards)	87,3	88,5
p-Xylol	123,2	71,7 (20°, Richards)	87,0	88,5

Zum Schluß weisen wir darauf hin, daß die Formel (3) eine empirische ist. Theoretisch begründet ist Formel (2), doch kann sie nicht geprüft werden, weil die Werte von β bei korrespondierenden Temperaturen nicht bekannt sind.

Charkow, Chemisches Laboratorium des Volksbildungsinstituts.

Hexagonale Kristallstruktur des Thalliums.

Von **G. R. Levi** in Mailand.

Mit 3 Figuren. (Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Im Gegensatz zu Beckers Behauptungen, welche dem Thallium eine tetragonale Struktur zuschreiben, wird durch die übereinstimmenden Ergebnisse von Verfasser, Terpstra, Asahara, Sasahara und Westenbrink bewiesen, daß Thallium eine hexagonale Struktur hat.

Herr K. Becker hat in dieser Zeitschrift[1] kürzlich eine Note veröffentlicht, durch welche er glaubt beweisen zu können, daß die Struktur des Thalliums nicht hexagonal, wie von mir angegeben[2], sein kann, und daß selbst meine Laue-Photogramme sich auch für eine tetragonale Struktur deuten lassen.

Zugunsten seiner Behauptung glaubt er eine kurze Abhandlung Herrn Terpstras[3] benutzen zu dürfen.

In einem von ihm selbst verfaßten Referat im Chemischen Zentralblatt[4] behauptet er bewiesen zu haben, daß „die Angabe über die Kristallstruktur des Thalliums von G. R. Levi falsch ist".

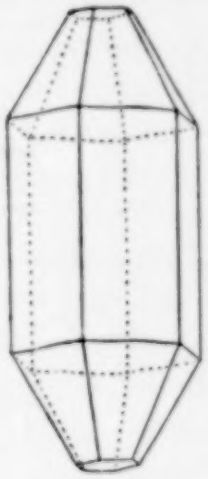


Fig. 1.

Diese unzutreffenden Behauptungen zwingen mich, zu ihnen kurz und sachlich Stellung zu nehmen.

Es sei an folgendes erinnert:

1. In einer ersten kurzen Note[5] schrieben die Herren Becker und Ebert Thallium eine tetragonale Struktur zu. In meiner zweiten Abhandlung habe ich bewiesen, daß diese Angabe die Folge eines Rechenfehlers und somit unhaltbar ist. Gegen diese Ausführungen hat Herr Becker nichts einwenden können.

2. Ein halbes Jahr vor dem Erscheinen der letzten Note von Becker haben Asahara und Sasahara[6] sowohl auf röntgenographischem wie auf kristallographischem Wege gefunden, daß Thallium eine hexagonale Struktur hat. Ihre Ergebnisse stimmen wesentlich mit den meinigen über-

---

[1] ZS. f. Phys. **42**, 479, 1927.
[2] Cim. **1**, 1, 1924; **3**, 297, 1926.
[3] ZS. f. Krist. **63**, 318, 1926.
[4] Chem. Zentralbl. **1**, 2797, 1927.
[5] ZS. f. Phys. **16**, 169, 1923.
[6] Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1926, S. 79—94; G. Asahara, ebenda 1924, S. 125—137 und 253—256.

ein. Nur die Zahlenwerte der Koordinaten weichen etwas von den von mir (allerdings mit Vorbehalt) angegebenen[1] ab.

3. In einem kürzlich erschienenen Strukturbericht 1913 bis 1926[2] nehmen Ewald und Hermann die hexagonale Symmetrie infolge dieser Arbeiten als sicher bewiesen an.

4. Herr Terpstra[3], der nur meine erste Abhandlung kannte, hat nur auf die Unbestimmtheit der Pulverphotogramme hinweisen und keineswegs auf eine tetragonale Struktur schließen wollen. Ich habe nun Herrn Terpstra gebeten, mir seine Ansicht über die Ergebnisse meiner zweiten Abhandlung sowohl wie über diejenige der japanischen Physiker mitteilen zu wollen.

Herr Terpstra hat die große Freundlichkeit gehabt, mir einige von ihm und von Westenbrink gewonnene unveröffentlichte Ergebnisse mit-

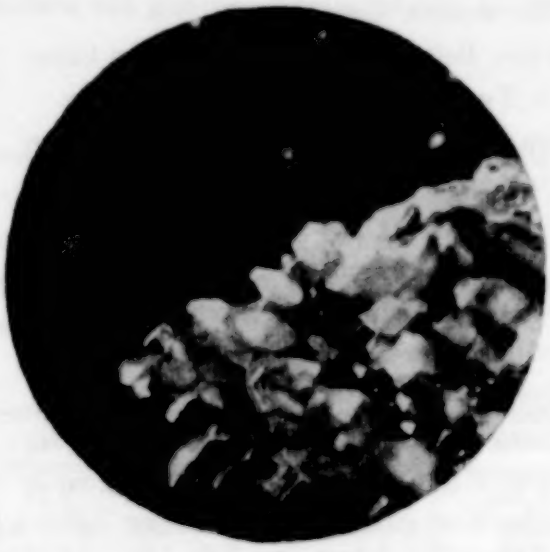


Fig. 2.

zuteilen, aus welchen die hexagonale Symmetrie so deutlich folgt, daß jeder Kommentar hierzu überflüssig wird!

Da Herr Terpstra weiter so freundlich war, mich zu berechtigen, seine Ausführungen zu veröffentlichen, gebe ich sie hier folgend wörtlich wieder.

„Voriges Jahr bekam ich von Herrn Dr. H. G. K Westenbrink Kristalle von Thallium, welche bei mir jeden Zweifel an dem hexagonalen Charakter des Thalliums zerstreuten.

---

[1] G. R. Levi, Einatomige Zelle: 2/3, 1/3, 1/2; G. Asahara und T. Sasahara, Zweiatomige Zelle: 1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4.

[2] ZS. f. Krist. **65**, 45, Ref., 1927.

[3] l. c.

Die Kristalle hatten einen hexagonalen prismatischen Habitus (Fig. 1) und waren bis etwa 1 mm lang. In Fig. 2 sind die Kristalle in etwa achtfacher Vergrößerung photographiert.

Es gelang mir, zwei von diesen Kristallen mit einem zweikreisigen Goniometer zu messen. Die Reflexe waren allerdings ziemlich schlecht. Ich fand:

Erster Kristall. Basis im Polstand.

	V	H
Prisma p_1	305°30′	306°12′
„ p_2	245°30′	306°12′
„ p_3	183°30′	306°12′
Pyramide π_1	306°	274°30′
„ π_2	245°	279°45′
„ π_3	180°	268°30′

Basis: $H = 216°20'$

Zweiter Kristall. Erste Basis im Polstand.

	V	H
Prisma p_1	315°35′	306°12′
„ p_2	15°45′	306°12′
„ p_3	75°	306°12′
„ p_4	195°50′	307°
„ p_5	255°30′	306°12′
Pyramide π_1	17°	278°

Basis: $H = 216°0'$

Zweiter Kristall. Zweite Basis im Polstand.

	V	H
Prisma	206°30′	316°12′
Pyramide π_1'	206°15′	277°30′
„ π_2'	268°	277°45′
„ π_3'	327°30′	278°

Ich fand also: der Winkel zwischen zwei Prismenflächen ist: 60°, 62°, 60°10′, 59°15′, 120°50′, 59°40′. Dieser Winkel ist also sehr wahrscheinlich 60°.

Der Winkel zwischen Basis und Pyramide ist beim zweiten Kristall: 61°48′, 61°18′, 61°33′, 61°48′. Mittel 61°37′, daraus $c/a = 1{,}603$.“

Die dickeren Kristalle von Terpstra und Westenbrink, die in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind, eignen sich nicht zur Aufnahme von Laue-Bildern, dafür sind nur die sehr dünnen Plättchen geeignet, welche

unabhängig von mir und von Asahara und Sasahara durch Elektrolyse hergestellt wurden. Fig. 3 stellt eines dieser fast vollkommen hexagonalen Plättchen vor, das für das bereits veröffentlichte Laue-Photogramm diente.

Fig. 3.

Allerdings hatten die von mir mitgeteilten kristallographischen Angaben von E. Artini dasselbe bewiesen.

Das Urteil sei dem Leser überlassen.

Mailand, Laboratorium f. Allg. Chem. d. Kgl. Polytechnik., Juni 1927.

Über Absorption und Fluoreszenz von Silberbromid- und Silberchloriddampf.

Von **J. Franck** und **H. Kuhn** in Göttingen.

(Eingegangen am 31. Juli 1927.)

Anschließend an eine frühere Arbeit über AgJ werden in derselben Weise Absorption und Fluoreszenz der Dämpfe von AgBr und AgCl untersucht. Spektrale Lage und Struktur der Spektren, ferner die aus den Resonanzlinienzügen entnommenen relativen Größen der Kernschwingungsquanten und der Gang ihrer Abnahme mit wachsender Schwingungsquantenzahl zeigen, daß AgBr und AgCl, ebenso wie AgJ, im Gaszustande Atomverbindungen darstellen.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit haben die Verfasser über Absorptionsspektren und ein Fluoreszenzspektrum von Silberjodiddampf berichtet, aus deren Lage und Struktur sie folgerten, daß die Moleküle des Silberjodiddampfes eine Atomverbindung und nicht eine Ionenverbindung bilden. Unter Atomverbindung wurde dabei eine Molekülart verstanden, die bei adiabatisch in bezug auf das Elektronensystem durchgeführter Verstärkung der Schwingungsenergie in der Grenze in zwei normale Atome zerfällt. (Eine Ionenverbindung würde in Ionen zerfallen.) Die Gründe für die Einordnung des Silberjodids in Gasform in diese Klasse von Verbindungen sind folgende: Silberjodid besitzt nur ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, dessen Lage einem photochemischen Zerfall in ein normales Silberatom und ein angeregtes Jodatom entspricht, während ein Kontinuum, das den Zerfall in zwei normale Atome anzeigen würde, fehlt. Insofern bildet dieses Gas eine Analogie zu Atomverbindungen wie etwa die Halogene und steht im Gegensatz zu dem Verhalten von Ionenverbindungen wie die gasförmigen Alkalihalogenide. Ferner zeigt das Silberjodid ein diskontinuierliches Absorptionsspektrum, dessen Vorhandensein es ermöglicht, Resonanzlinienzüge etwa wie beim Joddampf aufzunehmen. Diese liefern die Serie der Schwingungsquanten des Grundzustandes des Moleküls. Extrapoliert man aus dem Abfall der Schwingungsquanten linear die Lage der Bandenkonvergenzstelle (was sich bei Atomverbindungen als zulässig erwiesen hat) und berechnet aus ihr die Dissoziationsarbeit des Moleküls, so findet man innerhalb der Beobachtungsfehler eine gute Übereinstimmung mit der thermisch bestimmten Dissoziationsarbeit des Moleküls. Diese Übereinstimmung ist ein weiteres starkes Argument für das Vorliegen einer

Atomverbindung. Im folgenden wird diese Arbeit durch analoge Untersuchungen am Dampf des Silberbromids und des Silberchlorids ergänzt. Es zeigt sich, wie hier vorweggenommen werden mag, daß auch diese Substanzen in Gasform offenbar Atomverbindungen darstellen. Im Gegensatz hierzu sind Silberbromid und Silberchlorid im festen Zustand in einem Ionengitter (Kochsalztyp) gebunden. In der oben erwähnten Arbeit haben die Verfasser Gründe angeführt, aus denen sie es für wahrscheinlich halten, daß auch Silberjodid, das im Wurtzittyp kristallisiert, ein Ionengitter bildet. Diesen Gründen stehen aber andere von Grimm und Sommerfeld angegebene gegenüber, die den Schluß stützen, daß ein im Wurtzittyp kristallisiertes Salz ein Atomgitter besitzt. Das Resultat am gasförmigen Silberbromid und -chlorid scheint uns daher von einem gewissen Interesse zu sein, da es mit größerer Sicherheit als vorher den Schluß zu ziehen erlaubt, daß die gleiche Verbindung unter verschiedenen Bedingungen von einer Atomverbindung zur Ionenverbindung hinüberwechseln kann. Der jeweilige Normalzustand ist derjenige, der unter den betreffenden Bedingungen der stabilste ist. Daß mit dieser Auffassung das optische und elektrische Verhalten der Silberhalogenide im festen und geschmolzenen Zustand (siehe insbesondere die Arbeiten von Biltz und Klemm)[1] in Übereinstimmung steht, ist in der Untersuchung über das Silberjodid betont; somit mag hier der Hinweis genügen[2]. Auch in bezug auf die zur Messung der Absorptions- und Fluoreszensspektren dienenden Apparaturen kann auf diese Arbeit verwiesen werden, da die Untersuchungsmethode genau die gleiche war. Die Resultate über Absorption sind folgende: In dem Spektralbereich, der sich vom sichtbaren Gebiet bis etwa $\lambda = 2500$ Å erstreckt, zeigt AgBr ein starkes diskontinuierliches Absorptionspektrum mit Kanten zwischen etwa 3100 und 3400 Å; das entsprechende Spektrum des AgCl erstreckt sich bei gleichen Drucken von etwa 3100 bis 3300 Å. Sämtliche Banden sind nach langen Wellen hin abschattiert. Die Wellenlängen der Kanten wurden auf Photogrammen

---

[1] W. Biltz und W. Klemm, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 267, 1926; W. Klemm, ebenda S. 295.

[2] In einer nach Abschluß des Manuskripts erschienenen Arbeit (ZS. f. phys. Chem. **127**, 401, 1927) weist v. Hevesy darauf hin, daß der Umwandlungspunkt des Silberjodids bei 145° C (β-Modifikation in α-Modifikation) einen Übergang vom Atomgitter in ein Ionengitter darstellt. Dies wird nachgewiesen durch Leitfähigkeitsänderungen am Umwandlungspunkt. Somit scheint der Widerspruch mit der Annahme von Grimm und Sommerfeld behoben zu sein, da ihre Schlüsse sich nur auf die bei niedriger Temperatur vorliegende β-Modifikation (Wurtzittyp) beziehen.

ausgemessen, die mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius in der zweiten Ordnung erhalten wurden. Die Zahlenangaben finden sich in den Tabellen 1 und 2 vereinigt; Wellenlängen und Wellenzahlen sind auf Vakuum reduziert.

Tabelle 1. Absorptionskanten von AgBr.

λ	ν		λ	ν	
3393,6	29 467	a	3293,5	30 363	c
3382,8	29 561	b	3285,2	30 440	a
3372,4	29 652	c	3277,7	30 509	b
3366,3	29 706	a	3267,8	30 602	c
3355,7	29 800	b	3259,0	30 684	a
3346,4	29 883	c	3251,5	30 755	b
3338,7	29 952	a	3233,8	30 923	a
3329,5	30 035	b	3225,7	31 001	b
3320,0	30 120	c	3216,6	31 089	
3311,4	30 199	a	3200,6	31 244	b
3303,3	30 273	b	3182,6	31 421	

Tabelle 2. Absorptionskanten von AgCl.

λ	ν		λ	ν		λ	ν	
3485,1	28 694		3320,3	30 118	b	3235,4	30 908	a
3467,5	28 839	b	3307,4	30 235	a	3226,0	30 998	
3446,6	29 014		3304,5	30 262		3216,1	31 094	b
3429,2	29 161	b	3296,5	30 335		3207,8	31 174	
3416,5	29 270	a	3293,2	30 366		3200,7	31 243	a
3409,8	29 327		3287,1	30 422		3182,1	31 426	b
3392,7	29 475	b	3284,8	30 443	b	3174,0	31 506	
3379,5	29 590	a	3279,2	30 495		3166,7	31 579	
3372,1	29 655		3271,8	30 564	a	3158,3	31 663	
3368,3	29 689		3260,8	30 667		3148,6	31 760	
3356,3	29 795	b	3258,7	30 687		3140,2	31 845	
3343,1	29 912	a	3251 5	30 755	b	3124,5	32 005	
3332,4	30 008		3243,3	30 833		3115,7	32 096	

Zu einer vollständigen Einordnung der Kanten in ein Termschema reichten die Messungen nicht aus. Es sind jedoch deutlich mehrere Serien erkennbar mit Kantenabständen von etwa 245 bzw. 340 cm^{-1} bei Bromsilber bzw. Chlorsilber.

Die hinter den Wellenzahlen stehenden Buchstaben deuten die Serienzusammenhänge an. Glieder einer Serie sind mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Ob es sich dabei um Serien mit konstantem Endterm oder um solche mit konstantem Anfangsterm handelt, konnte aus den Absorptionsaufnahmen nicht geschlossen werden, da bei den benutzten Temperaturen (bis 1300° C) Anfangszustände mit großer Schwingungsenergie

auftreten können. Da in Emissionsspektren die relativen Intensitäten besser abzuschätzen sind, wurde mit einem Quarzprismenspektrographen die Bandenfluoreszenz des Chlorsilberdampfes im weißen Licht photographiert. Die Aufnahmen können genau mit den Absorptionsaufnahmen zur Deckung gebracht werden. Sie zeigen deutlich einige, nach langen Wellen laufende Kantengruppen, d. h. das Schwingungsquant des angeregten AgCl-Moleküls ist nur sehr wenig kleiner als das des normalen Moleküls. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei AgBr. Die Bandenfluoreszenz im weißen Licht wurde hier nicht untersucht.

Dieser Charakter des Spektrums zeigt, daß der Quantensprung des Elektronensystems, der den Bandenzügen zugrunde liegt, die Bindung des Moleküls nur wenig ändert. Vergleicht man diese Spektren mit dem entsprechenden des Silberjodids, dessen Kanten zwischen 3150 und 3500 Å liegen, so ist die Ähnlichkeit so weitgehend, daß man schon hierdurch zu der Annahme veranlaßt wird, daß bei allen drei Substanzen der gleiche Elektronenübergang, der folglich dem allen drei Verbindungen gemeinschaftlichen Silberatom zugeschrieben werden muß, vorliegt. Der Hauptunterschied der Spektren besteht nur darin, daß die Größe der Schwingungsquanten vom Jodid über das Bromid zum Chlorid anwächst, wie man es zu erwarten hat, wenn man bei gleicher Bindungsart vom schwereren zum leichteren Molekül übergeht. Hierauf wird näher bei Besprechung der Resonanzlinienzüge eingegangen. Ferner nimmt vom Jodid zum Chlorid die Länge der Bandenzüge ab, woraus man schließen muß, daß in der gleichen Reihenfolge die Änderung der Stärke der Bindung beim Elektronenquantensprung abnimmt.

Wenn es hiernach wahrscheinlich ist, daß bei allen drei Halogeniden eine Anregung eines Elektrons des Silbers im langwelligen Ultraviolett stattfindet, die die Bindung des Moleküls nur unwesentlich ändert, so spricht dieses Verhalten stark für das Vorliegen einer Atomverbindung. Bei einer Ionenverbindung würde das edelgasähnliche System des Kations Quantenübergänge im äußersten Ultraviolett besitzen sollen, während ein Elektronensprung am Anion die Bindung sehr stark ändern sollte wegen der damit verbundenen starken Abschwächung der Coulombschen Anziehungskraft. Schließlich mag auch darauf hingewiesen werden, daß die Spektralgegend der diskontinuierlichen Absorption bei allen drei Silberhalogeniden mit der Lage des Resonanzabsorptionsdubletts der Silberatome zusammenfällt; man wird daher wohl erwarten dürfen, daß der Elektronensprung im Molekül den Übergängen $1S - 2P_2^1$ des Silberatoms entspricht.

Außer dem diskontinuierlichen Absorptionsspektrum zeigt das Silberbromid noch ein kontinuierliches Absorptionsspektrum zwischen etwa 3400 und 3500 Å. Dieses Spektrum entspricht dem Kontinuum beim AgJ zwischen 3150 und 3050°. Die Lage dieses Spektrums und die Tatsache, daß nur ein Absorptionsmaximum vorliegt, ergibt (wie die analogen Tatsachen beim AgJ) weitere Argumente für die Einordnung des AgBr in die Klasse der Atomverbindungen. Betrachten wir zuerst die spektrale Lage. Hier sollte die langwellige Grenze im Fall einer Ionenverbindung sich aus der thermischen Dissoziationsarbeit, bei einer Atomverbindung dagegen aus der Summe von thermischer Dissoziationsarbeit und der niedrigsten Anregungsenergie des Br-Atoms berechnen lassen. Der Wert $\lambda = 3500$ Å stimmt mit der aus der Summe $D + A = h\nu$ berechneten Grenze $\lambda = 4000$ Å zum mindestens besser überein, als mit dem Wert $\lambda = 4700$ Å, wie er aus $D = h \cdot \nu$ sich ergibt. Beweisender scheint die Einfachheit des Absorptionsgebietes zu sein. Wäre AgBr eine Ionenverbindung etwa wie NaBr, so sollten zwei Absorptionsmaxima im Abstand von etwa 4000 cm^{-1} vorhanden sein. Hiervon fehlt jede Andeutung. Wir ordnen daher diesem Absorptionsgebiet eine photochemische Dissoziation zu, die durch den Elektronensprung $2P_{\frac{3}{2}} - 2P_{\frac{1}{2}}$ eines Elektrons des Bromatoms hervorgerufen ist. Damit gewinnen wir auch ein Verständnis dafür, daß die kontinuierliche Absorption im AgBr sehr viel schwächer ist, als die entsprechende im AgJ, denn auch in den Molekülen der Halogene nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit des Sprunges $2P_{\frac{3}{2}} - 2P_{\frac{1}{2}}$ vom Jod über Brom zum Chlor sehr stark ab. Hiermit bringen wir es auch in Zusammenhang, daß wir beim AgCl ein kontinuierliches Spektrum bei den zur Verfügung stehenden Drucken und Temperaturen $t = 1300°$ C und $p = 100$ mm überhaupt nicht beobachten konnten.

Wir wenden uns nunmehr zu den Ergebnissen der Fluoreszenzuntersuchung von AgBr und AgCl. In beiden Gasen gelang es unschwer, Resonanzlinienzüge zu erhalten, sobald man die Fluoreszenz mit Linien anregte, die mit starken Absorptionskanten der Dämpfe zusammenfielen. Beim AgBr genügte die von einem Vakuumcadmiumlichtbogen ausgesandte Linie $\lambda = 3261$ Å dieser Bedingung, so daß es gelang, den von ihr angeregten Resonanzlinienzug mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius in der zweiten Ordnung zu photographieren. Das Silberbromid wurde dabei auf 850 bis 900° C erhitzt, was einem Dampfdruck von etwa 0,5 mm Hg entspricht. Die Resultate der Ausmessung der Platten sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Wellenlängen und Wellenzahlen sind auf Vakuum reduziert. Die Zahlen der ersten Spalte

geben die Ordnungszahl der Linien an, von der erregenden Linie ab gerechnet.

Tabelle 3. Resonanzlinien des AgBr.

	λ	ν	$\Delta\nu$		λ	ν	$\Delta\nu$
− 3	3186,0	31 387	253	+ 3	3340,8	29 933	230
− 2	3211,9	31 134	238	+ 4	3366,7	29 703	232
− 1	3236,7	30 896	243	+ 5	3393,2	29 471	236
0	3262,3	30 653	242	+ 6	3420,5	29 235	231
+ 1	3288,3	30 411	240	+ 7	3447,8	29 004	232
+ 2	3314,4	30 171		+ 8	3475,6	28 772	

Da 12 Glieder eines Resonanzlinienzuges beobachtet wurden, deren Frequenzdifferenzen die ersten 11 Schwingungsquanten des unerregten AgBr Moleküls darstellen, so konnte versucht werden, wie beim AgJ durch lineare Extrapolation der Abnahme der Schwingungsquanten die Dissoziationsarbeit zu berechnen. Da die Frequenzen nur langsam abnehmen und überdies kleine Meßfehler einen starken Einfluß haben, konnte es sich auch hier, wie beim AgJ, um eine grobe Abschätzung handeln. Es ergab sich ein Wert von 2,5 Volt, der mit dem aus thermischen Daten berechneten von 2,6 Volt übereinstimmt. Der angenähert lineare Verlauf der Kurve der Schwingungsdifferenzen ist bisher nur bei Atomverbindungen nachgewiesen worden, für normale, sowie für optisch angeregte Moleküle[1]. Bei Ionenverbindungen müßte man zwar mit einem anderen Verlauf der Kurve rechnen, trotzdem wäre aber ein Wert von 6 Volt, wie ihn die Trennung des Moleküls in Ionen erfordern würde, ebenso wie im Falle des AgJ mit der Beobachtung kaum vereinbar.

Zur monochromatischen Anregung der Silberchloridresonanzfluoreszenz erwies sich die Zinnbogenlinie 3175 Å als geeignet. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, deren Anode aus einem vertikalen, mit metallischem Zinn gefüllten Quarzrohr bestand. Der Bogen brannte in einer Leuchtgasflamme, um die Bildung von Zinnoxyd an der Anode zu verhindern.

Tabelle 4 gibt die auf Vakuum reduzierten Wellenlängen und Wellenzahlen der Resonanzlinien. Der Resonanzlinienzug ist hier viel kürzer als bei den Aufnahmen mit Jodsilber und Bromsilber; infolge der geringen Änderung der Bindungsfestigkeit, die durch den Elektronensprung des

[1] E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926; E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926; H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926; G. H. Dicke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927.

AgCl bewirkt wird (s. S. 610), kann sich die Kernschwingung nur um wenige Quanten ändern. Für das AgCl-Molekül läßt sich daher nur die Größe des Grundschwingungsquants, nicht der Verlauf seiner Abnahme mit wachsenden Quantenzahlen angeben. Abgesehen von dem schon oben

Tabelle 4. Resonanzlinien des AgCl.

	λ	ν	$\Delta\nu$
-1	3142,1	31 826	
			341
0	3176,1	31 485	
			334
$+1$	3210,2	31 151	
			330
$+2$	3244,5	30 821	
			330
$+3$	3279,7	30 491	

(S. 611) erwähnten Charakter und der spektralen Lage des Absorptionsspektrums läßt sich die Zugehörigkeit auch des Chlorsilbermoleküls zu der Gruppe der Atommoleküle durch folgende Überlegung zeigen: Haben wir in den drei Halogeniden des Silbers Moleküle des gleichen Verbindungstypus im Gaszustand vor uns, so müssen wir erwarten, daß die aus der Größe der Grundschwingungsquanten entnommenen Konstanten der quasielastischen Kräfte sich angenähert wie die Dissoziationsarbeiten verhalten. Für die Halogenmoleküle hat sich diese Beziehung als richtig erwiesen[1]. Für die Silberhalogenide führt die Rechnung zu den in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnissen.

Tabelle 5.

	1 ν_0	2 C	3 Diss.-Wärme
AgCl	340 cm^{-1}	3,1	3,1 Volt
AgBr	245 cm^{-1}	2,8	2,6
AgJ	205 cm^{-1}	2,4	2,1

In der Spalte 1 sind die Werte der Grundschwingungsquanten angegeben, in Spalte 2 die Konstanten der quasielastischen Kräfte, die sich aus der Gleichung

$$C = \alpha \cdot \nu_0^2 \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

berechnen. Mit m_1 und m_2 sind die Atomgewichte des Silbers und des betreffenden Halogens bezeichnet. α ist ein Proportionalitätsfaktor, der so gewählt wurde, daß der Zahlenwert von C_{AgCl} mit D_{AgCl} übereinstimmt. Es ergibt sich, daß dann auch C_{AgBr} und C_{AgJ} mit den

[1] H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

entsprechenden Dissoziationsarbeiten so weit übereinstimmen, daß man auf Gleichheit der Bindungsart bei allen drei Molekülen schließen darf. Somit haben eine Reihe von unabhängigen Methoden zur Beantwortung der Frage nach der Bindungsart der Silberhalogenide gezeigt, daß die Dämpfe von AgJ, AgBr und AgCl Atomverbindungen sind. Die Prüfungsmöglichkeiten haben dabei einzeln genommen keine absolute Beweiskraft, dürften jedoch in ihrer Gesamtheit eine hinreichende Sicherheit für die Richtigkeit des Resultats ergeben.

Zum Schluß mag erwähnt werden, daß man aus den Ergebnissen keine Rückschlüsse auf das Verhalten des Silberfluorids ziehen kann. Diese Substanz verhält sich chemisch so verschieden von den anderen Silberhalogeniden, daß man hier eher auf eine Ionenverbindung schließen sollte. Eine experimentelle Klärung dieser Frage wurde von uns versucht, jedoch scheiterte die Untersuchung bisher daran, daß die Substanz bei höherer Temperatur mit den Wänden des Quarzgefäßes reagierte.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Untersuchungen an Metallkristallen. V.[1] Elektrizitäts- und Wärmeleitung von ein- und vielkristallinen Metallen des regulären Systems.

Von **E. Grüneisen**[2] in Marburg/Lahn und **E. Goens** in Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1927.)

An einer großen Zahl ein- und vielkristalliner Metallproben von Au, Pt, Cu, W, Rh, Al und Fe sind Elektrizitäts- und Wärmewiderstand bei tiefen Temperaturen bis -252^0 C gemessen. Es wird gezeigt, wie es in einfacher Weise gelingt, einen metallischen und einen nichtmetallischen Anteil des Wärmewiderstandes voneinander zu trennen und das Temperaturgesetz für beide Teile aufzustellen. Die Gültigkeit des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz wird untersucht.

1. Das Gesetz von Wiedemann-Franz-Lorenz. Die folgende Mitteilung soll nur einen Überblick über eine ziemlich umfangreiche Untersuchung geben, über deren Einzelheiten wir uns ausführlichere Angaben vorbehalten.

Bezeichnet λ in [Watt cm^{-1} $Grad^{-1}$] das Wärmeleitvermögen (W.-L.), $\varkappa$ in [Ohm^{-1} cm^{-1}] das Elektrizitätsleitvermögen (E.-L.) eines Metalls, T die absolute Temperatur, so lautet das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz in seiner klassischen Form:

$$\frac{\lambda}{\varkappa T} = \text{const.}$$

Im folgenden erweist es sich als zweckmäßig, statt der Leitvermögen die spezifischen Widerstände für Wärme und Elektrizität einzuführen, also

$$w = \frac{1}{\lambda}, \qquad \varrho = \frac{1}{\varkappa},$$

so daß obiges Gesetz lautet:

$$\frac{\varrho}{wT} = \text{const} \quad \text{oder} \quad L = \text{const}, \tag{1}$$

wenn wir die links stehende, aus Beobachtungen beider L.-V. abzuleitende Größe kurz mit L bezeichnen. Für L haben frühere Versuche bei nicht zu tiefen Temperaturen und für reine Metalle etwa die Werte 2,2 bis $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ ergeben, während bekanntlich die gaskinetische Elektronen-

[1] Die Abhandlungen I bis IV finden sich in ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924; **26**, 250, 1924; **29**, 141, 1924; **37**, 278, 1926.

[2] Nach einem am 4. März 1927 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin gehaltenen Vortrag. Der Schluß ist umgearbeitet.

theorie der Metalle nach Drude den Wert $L = 3\,(k/e)^2 = 2{,}22 \cdot 10^{-8}$ ableitete (k = Boltzmannsche Konstante, e = Ladung des Elektrons).

Schon nach den älteren Messungen schien das Gesetz nicht streng gültig zu sein. Denn einmal änderte sich L von Metall zu Metall, in dem Sinne, daß L für schlechtere Leiter größer war. Zweitens wirkte eine Verunreinigung des Metalls auf den elektrischen Widerstand stärker als auf den Wärmewiderstand, so daß L mit wachsender Verunreinigung zunahm. Vor allem aber zeigten die späteren Messungen im Gebiet tiefer Temperaturen, daß L mit sinkender Temperatur für reine Metalle stark abfiel (Lees, W. Meissner, Schott)[1]. Meissner[2] schloß im Jahre 1921 aus seinen Versuchen folgendes: „Das Lorenzsche Gesetz der Konstanz von $\lambda/(\varkappa T)$ ist dahin abzuändern, daß $\lambda/(\varkappa T)$ für fast alle Metalle . . . beim Heruntergehen zu genügend tiefen Temperaturen abnimmt, vermutlich bis zum Nullwerden beim absoluten Nullpunkt." Auch Eucken[3] faßt die Konstanz von L als ein ideales Grenzgesetz für hohe Temperaturen auf. Die kleine Tabelle 1, die wir unseren Versuchen (Tabelle 5) ent-

Tabelle 1. Änderung der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Größe L mit der Temperatur für verschiedene Kupferproben.

$t =$	$+18^0$	-190^0	-252^0	Bemerkungen
Kupfer 2b	(2,25)	1,57	0,77	Sehr rein; aus natürlichem Kristall gehämmertes und getempertes Stäbchen.
Kupfer 9	(2,27)	1,66	2,03	Nicht ganz reiner, aus Schmelze durch langsame Kühlung erhaltener Einkristall.
Kupfer 11	(2,45)	2,89	3,80	Legierung mit 1% Nickel; gezogenes Metall.

nehmen, gibt für drei Kupfersorten verschiedener Reinheit die Größe L für verschiedene Temperaturen. Auch sie scheint darauf hinzudeuten, daß der Schluß von Eucken, ebenso wie der von Meissner, wenigstens wenn man ihn auf reine Metalle beschränkt, richtig ist. Die für $+18^0$ geltenden, geklammerten Zahlen sind nicht direkt beobachtet, sondern auf Grund des von uns gefundenen Gesetzes der isothermen Geraden (Abschnitt 8) geschätzt.

2. Bisherige Versuche, das Wärmeleitvermögen in einen metallischen und einen nichtmetallischen Anteil zu trennen.

[1] C. H. Lees, Phil. Trans. (A) **208**, 381, 1908; W. Meissner, Ann. der Phys. **47**, 1001, 1915; R. Schott (Eucken), Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 18, 1916.

[2] W. Meissner, Jahrb. d. Radioakt. **17**, 229, 1921.

[3] A. Eucken und O. Neumann, ZS. f. phys. Chem. **111**, 431, 1924; A. Eucken und K. Dittrich, ebenda **125**, 211, 1927.

Im Jahre 1907 machte Koenigsberger[1] darauf aufmerksam, daß die Abweichungen vom Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz möglicherweise daher rührten, daß der Wärmetransport in einem Metall von zweierlei Art sei. Der metallische Anteil beruhe auf der Elektronenbewegung; nur für ihn würde die Drudesche Ableitung[2] begründet sein. Dazu käme aber ein nichtmetallischer Anteil, wie in jedem Isolator. Je größer der zweite Anteil gegen den ersten wird, um so mehr müßte L von seinem theoretischen Wert abweichen, und zwar größer werden. Diese Hypothese gewann an Wahrscheinlichkeit, als durch Euckens Messungen an isolierenden Kristallen nachgewiesen wurde, daß das W.-L. eines solchen Kristalls gegen das der Metalle keineswegs unerheblich ist, insbesondere mit sinkender Temperatur etwa umgekehrt proportional der absoluten Temperatur zunimmt[3]. Deshalb versuchten Meissner und Eucken die nächstliegende Annahme zu machen, daß sich das W.-L. eines Metalls aus zwei Summanden zusammensetze:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_m,$$

wo λ_i der nichtmetallische, λ_m der auf Elektronenleitung beruhende, metallische Anteil des W.-L. sei.

Während Meissner sich vergeblich bemühte, auf Grund der von Eucken gefundenen Temperaturabhängigkeit von λ_i die beiden Anteile einzeln festzustellen, suchten Eucken und Neumann die Trennung der beiden Einflüsse durchzuführen, indem sie sich auf die an elektrischen Isolatoren gemachte Beobachtung stützten, daß die Wärmeleitung eines kristallinen Stoffes von der Korngröße der Kristallite beeinflußt wird. Je kleiner die Kristallite, um so kleiner soll das W.-L. des Isolators werden. Darf man dies auf Metalle übertragen, so müßte durch Kornverkleinerung praktisch eine Unterdrückung von λ_i möglich sein. Versuche an Wismut und Antimon ergaben in der Tat eine Verkleinerung des W.-L. durch Kornverkleinerung, ohne daß gleichzeitig das E.-L. in gleichem Maße gesunken wäre[4].

3. Plan der Untersuchung. Nach vorstehendem schien es uns vor allen Dingen wichtig zu sein, die Versuche über Elektrizitäts- und Wärmeleitung a) in tiefen Temperaturen, b) an sehr reinen Metallen, c) im ein- und vielkristallinen Zustand durchzuführen. Während der Messungen zeigte sich zu unserer Überraschung, daß bei den von uns untersuchten Metallen

[1] J. Koenigsberger, Phys. ZS. 8, 237, 1907.
[2] Von den strengeren Theorien sei hier vorläufig abgesehen.
[3] Literatur bei A. Eucken, ZS. f. techn. Phys. 6, 689, 1925.
[4] Nach Eucken und Dittrich (l. c.) gilt jedoch dies Ergebnis nicht allgemein.

die Korngröße auf das W.-L. ebensowenig einen sicher nachweisbaren Einfluß hat wie auf das E.-L.; dagegen erwies es sich als wichtig, nicht nur reine getemperte Metalle zu untersuchen, sondern auch unreine und verfestigte, weil sich dadurch ein Hilfsmittel bot, die gewünschte Trennung in einfachster Weise zu erreichen. Die Beschränkung auf tiefe Temperaturen, d. h. solche zwischen — 183 und — 253° C, haben wir beibehalten, nur für Zink- und Cadmiumkristalle wurden auch Messungen in Zimmertemperatur ausgeführt[1]. Doch soll über diese nicht regulären Metalle besonders berichtet werden.

4. Die untersuchten Metallproben. Es standen zur Verfügung in fast idealer Reinheit Gold (von Mylius dargestellt), Kupfer (natürliche Kristalle vom Oberen See, Michigan), Wolfram (Einkristall von Philips, Eindhoven), ferner in sehr hohem Reinheitsgrad Aluminium (Edwards, USA), Platin (die schon früher von W. Meissner untersuchte Probe), Rhodium (Heraeus), endlich bestes Elektrolyteisen. Von Gold, Kupfer, Aluminium, Wolfram, Platin und Eisen wurden auch weniger reine Proben untersucht. Den Herren van Arkel, Czochralski, Edwards, Feussner, Hausser, Johnsen, Koref, Sachs und Schöne, welche uns bei der Beschaffung des Materials freundlichst unterstützten, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Tabelle 5, in der das Verhältnis r des elektrischen Widerstandes bei — 252 und — 190° zu dem beim Eispunkt für die untersuchten Metalle angegeben ist, möge als Beweis für den hohen Reinheitsgrad der zuerst genannten Proben jedes Metalls und für den merkwürdigen Einfluß von Verfestigung und Temperung dienen, der in tiefer Temperatur, im großen und ganzen der Matthiessenschen Regel entsprechend, besonders auffallend wirkt (vgl. z. B. Kupfer 2, 2a und 2b).

5. Messung des Wärmeleitvermögens. Wegen der Beschränkung auf tiefe Temperaturen, wo die Verluste durch Ausstrahlung verschwinden, wählten wir die Methode des stationären Wärmestromes mit elektrisch geheizter Wärmequelle. Unsere Anordnung (Fig. 1) ähnelt der von Schott benutzten. Der Probestab von höchstens 7 cm Länge und 0,10 bis 0,3 cm Dicke befindet sich in einem hochevakuierten (Druck 10^{-5} mm Hg), dauernd mit einem Volmerschen Pumpenaggregat in Verbindung stehenden Messingbehälter mit kupfernem Boden, auf dem das untere Ende des Stabes durch Lötung oder Klemmung befestigt ist. Das obere Ende trägt die Heizspule ($\sim 300\,\Omega$), in der Leistungen bis zu 0,3 Watt

[1] Vgl. Tät.-Ber. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1925, Ziff. 28.

entwickelt werden. Die Spule ist aus seideumsponnenem Manganindraht von 0,07 mm Durchmesser auf Kupferkern gewickelt und mit Stanniol umkleidet. Die Stromzuführungen bestehen aus Kupferdrähten von 0,1 mm Durchmesser, die Potentialmeßdrähte aus solchen von 0,05 mm Durch-

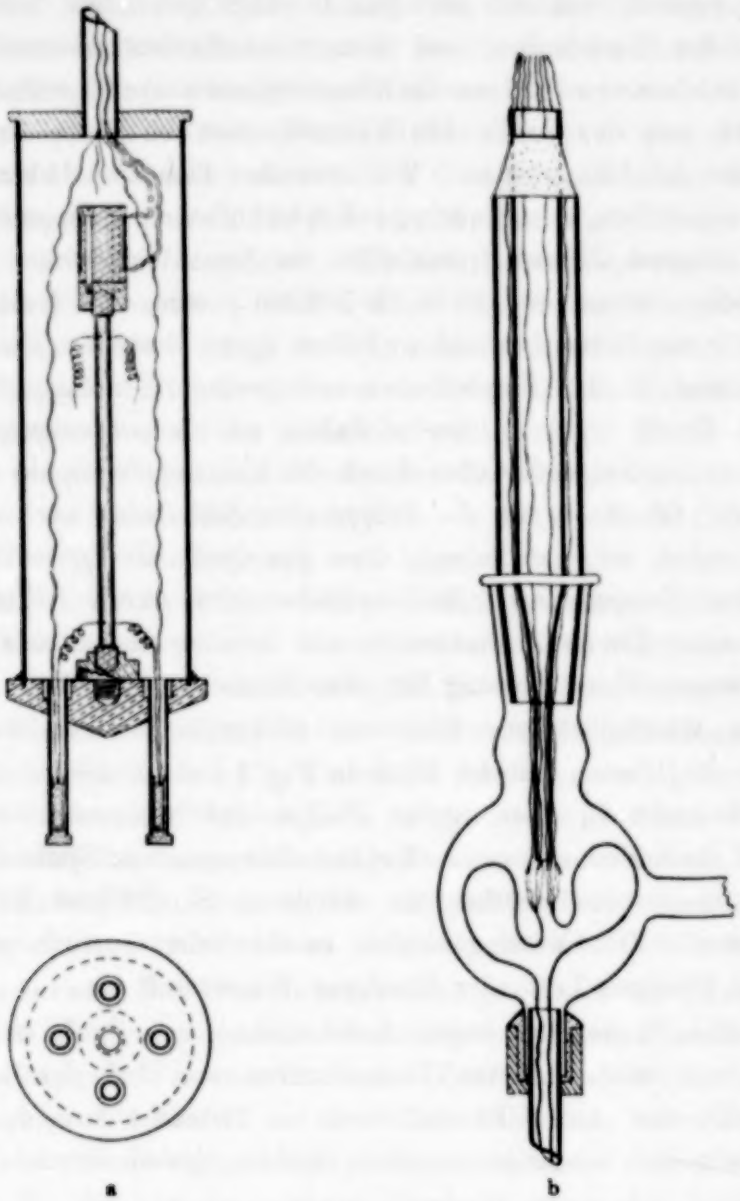


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Wärmeleitung.

messer. Die Leistung wird durch Strom- und Spannungsmessung ermittelt. Das Temperaturgefälle im Stabe wird mit Thermoelementen aus Konstantan-Manganin gemessen, eine Aufgabe, die mit der hier notwendigen Genauigkeit wohl nur mittels eines Diesselhorstschen Kompensationsapparates (O. Wolff) gelöst werden kann. Die Konstantan-

drähte sind 0,1 mm, die Manganindrähte 0,07 mm dick. Sie werden getrennt, an diametral gegenüberliegenden Stellen, an den Probestab mit möglichst wenig Zinn gelötet; wo dies unmöglich ist (Al, W usw.), werden die Lötstellen Konstantan-Manganin mit feinen Stahlfederchen an den Stab gepreßt, was sich sehr gut bewährt hat. Die Nebenlötstellen zwischen den Konstantan- und Manganindrähtchen einerseits, dünnen Kupferdrähtchen von 0,05 mm Durchmesser andererseits, müssen auf einer konstanten, von der Größe des Wärmestromes im Stabe unabhängigen Temperatur gehalten werden. Wir erreichen dies Ziel dadurch, daß wir die Nebenlötstellen an zylindrische Kupferkölbchen löten und diese, mit 0,06 mm dickem Glimmer umkleidet, in Neusilberröhrchen versenken. Die Kölbchen müssen so gut in die Röhren passen, daß trotz des hohen Vakuums guter Wärmekontakt zwischen ihnen besteht. Die Neusilberröhrchen sind in den Kupferboden mit geringer Berührungsfläche eingelötet. Durch viele Versuche haben wir uns überzeugt, daß die Temperatur der Nebenlötstellen durch die Heizung der Spule nicht beeinflußt wird. Ob sie gegen die Temperatur des Bades noch eine kleine Differenz zeigt, ist ohne Belang, denn das durch die Spulenheizung hervorgerufene Temperaturgefälle im Stabe wird durch Differenzbildung zwischen einer Thermokraftmessung mit Heizung und zwei einschließenden Messungen ohne Heizung für jedes Element gewonnen.

Vom Messingbehälter führt ein 27 cm langes und 6 mm weites Neusilberrohr, dessen unteres Ende in Fig. 1 a oben, dessen oberes Ende in Fig. 1 b unten zu sehen ist, zu Pumpe und Manometer. Durch das Rohr sind die seideumsponnenen Kupferzuleitungen von Spule und Thermoelementen nach oben geführt, wo sie durch Schliff und Kittstelle ins Freie treten. Der Messingbehälter taucht beim Versuch ganz in ein Gefäß mit flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff ein.

Da eine Korrektion wegen Ausstrahlung von Spule und Stäbchen bei den von uns benutzten Temperaturen und bei der angestrebten Genauigkeit von etwa 1 Prozent nicht in Betracht kommt, so ist das W.-L. des zylindrisch angenommenen Stabes gegeben durch

$$\lambda = \frac{l N}{q \Delta t}$$

(l = Meßlänge, q = Querschnitt, N = Leistung, Δt = Temperaturdifferenz der Lötstellen). Für nicht zylindrische Stäbchen wird der l/q entsprechende Faktor, nach F. Kohlrausch die „Widerstandskapazität", aus dem elektrischen Widerstand der Meßstrecke und dem elektrischen

Leitvermögen des Stabmaterials bei Zimmertemperatur bestimmt. Über die Eichung des Thermoelements Konstantan-Manganin vgl. IV.

6. Unmerklicher Einfluß der Korngröße auf die Wärmeleitung. Als Ergebnis unserer Messungen an zahlreichen Proben ein und desselben Metalls (Kupfer, Aluminium, Gold), die wir vom einkristallinen und vielkristallinen Zustand aus durch Kristallzertrümmerung und Rekristallisation in mannigfacher Weise verändert haben, möchten wir den Satz aussprechen: Das Wärmeleitvermögen gut leitender Metalle wird viel mehr durch den Grad der Reinheit und der Verfestigung, als durch die Korngröße bedingt. Einige Beispiele aus Tabelle 5 seien hier angeführt. Ein natürlicher Kupferkristall (Nr. 2) besitzt bei der Temperatur -252^0 C $\lambda = 88$[1], ein aus ihm gehämmertes Stäbchen[2] ungetempert $\lambda_{-252^0} = 24$, nach mehrstündiger Temperung ($+380^0$) $\lambda_{-252^0} = 88$. Es ist also keine merkliche Verschlechterung des W.-L. eingetreten, sie ist jedenfalls wohl geringer als die des E.-L., rührt also wahrscheinlich nicht von der Zertrümmerung der Kristallstruktur her. — Bestes Elektrolytkupfer von feinem Korn (Nr. 4a) gibt $\lambda_{-252^0} = 57$. Die Verringerung von λ gegenüber der vorigen Kupferprobe beruht aber nicht auf dem feinen Korn, sondern zum weitaus größten Teil sicherlich auf der durch das schlechtere E.-L. angezeigten Verunreinigung. — Ein Kupfereinkristall (Nr. 9, von Dr. Hausser), dessen E.-L. eine noch wesentlich größere Unreinheit andeutet, gibt $\lambda_{-252^0} = 11{,}4$. — Endlich gibt Kupfer mit 1% Nickel (Nr. 11) $\lambda_{-252^0} = 0{,}62$, was ebenfalls dem stark herabgedrückten E.-L. entspricht. Vgl. Abschnitt 12.

Ein Einfluß der Korngröße ist bisher von uns in keinem Falle einwandfrei festgestellt[3]. Doch wollen wir nicht behaupten, daß er nicht zu finden sei, besonders wenn man schlechter leitende Metalle untersucht.

7. Änderung des Wärmeleitvermögens mit der Temperatur. Die Beispiele des vorigen Abschnitts lehren bereits, daß bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs kleine Zusätze und Verfestigung des Metalls einen großen Einfluß auf das W.-L. haben. In hoher Temperatur sind die Unterschiede viel geringer. Das sieht man am deutlichsten aus Fig. 2, wo für die vier im vorigen Abschnitt genannten Kupferproben

[1] Der Kristall konnte wegen seiner geringen Dimensionen nur ungenau gemessen werden.

[2] Die Hämmerung wurde im magnetischen Laboratorium mittels einer Hämmermaschine von Arno Loose, Chemnitz, durch Herrn Blonner ausgeführt. Bemerkenswert ist die Erhaltung des hohen Reinheitsgrades.

[3] Vgl. die Fußnote zu Tabelle 5, Kupfer 7a.

und noch eine fünfte die Abhängigkeit des W.-L. von der Temperatur dargestellt ist. Der Kurventypus ist je nach dem Grade der Reinheit und Verfestigung des Metalls ganz verschieden. Besonders auffallend ist Kurve 4 mit ihrem Maximum, das zwar im einzelnen nicht genau gezeichnet werden kann, dessen Existenz aber aus den bei -190^0 und bei -252^0 C gefundenen Temperaturkoeffizienten von λ hervorgeht.

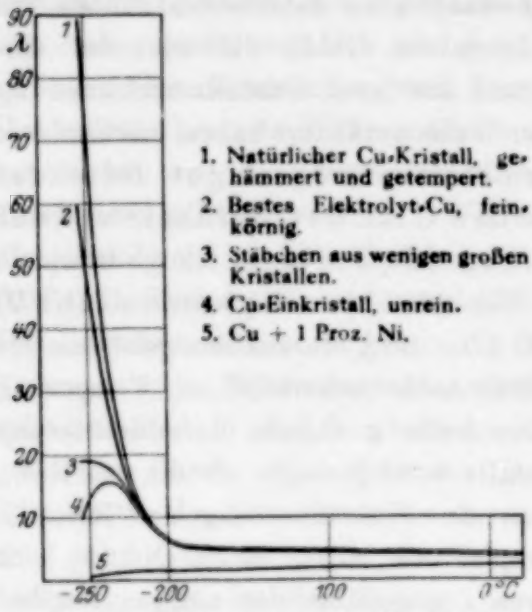


Fig. 2. Wärmeleitvermögen von Kupfer verschiedener Reinheit und Verfestigung.

Die Fig. 3 gibt für dieselben Kupferproben den spezifischen Wärmewiderstand $w = 1/\lambda$ als Funktion der Temperatur. Diese Darstellung ist noch interessanter als die vorige, weil sie erstens zeigt, daß für das reinste Kupfer (Kurve 1) w einen ähnlichen Verlauf nimmt wie die Atomwärme C_V, zweitens, daß eine der Matthiessenschen Regel vom konstanten elektrischen Zusatzwiderstand entsprechende Gesetzmäßigkeit beim Wärmewiderstand auch nicht

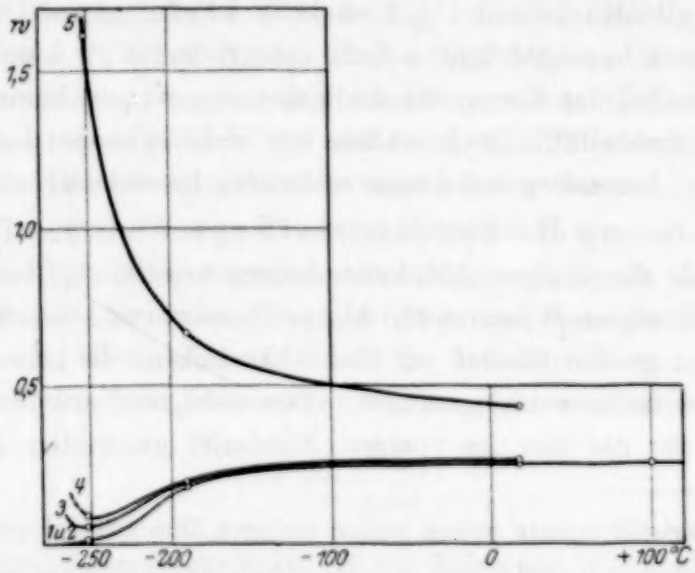


Fig. 3. Spez. Wärmewiderstand von Kupfer verschiedener Reinheit und Verfestigung.

im entferntesten zutrifft. Sonst müßten ja alle Kurven der Fig. 3 durch Parallelverschiebung in Richtung der w-Achse zur Deckung zu bringen sein.

Dagegen fällt auf, daß der Kurventypus für die Proben unreinen oder verfestigten Metalls demjenigen ähnlich ist, der früher[1] bei der Darstellung von ϱ/T (spez. el. Widerstand/abs. Temperatur) als Funktion der Temperatur gefunden wurde. Für reine Metalle ist in tiefen Temperaturen ϱ/T proportional C_V, für Mischkristalle durchläuft ϱ/T wegen des konstant bleibenden Zusatzwiderstandes mit sinkendem T ein Minimum und steigt bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt stark an. Es drängt sich also eine Beziehung zwischen w und ϱ/T auch in tiefer Temperatur und auch für Metallproben mit Zusatzwiderstand auf.

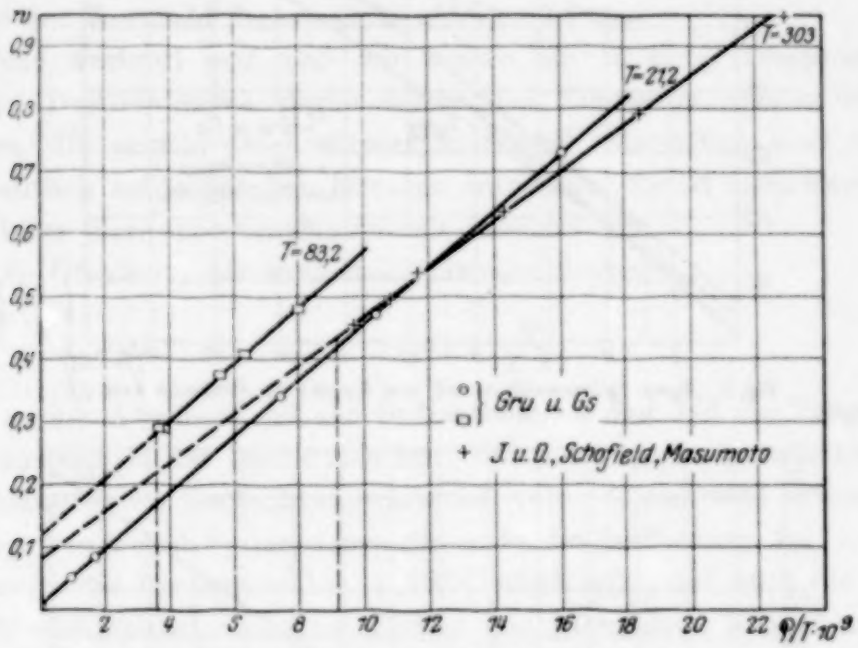


Fig. 4. Spez. Wärmewiderstand von Aluminium als Funktion von ϱ/T (Spez. el. Wid. : abs. Temp.)

8. Abhängigkeit des Wärmewiderstandes vom elektrischen Widerstand. Isotherme Geraden. Nach der Drudeschen Form des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes (Gl. 1) könnte man erwarten, daß der Wärmewiderstand für verschiedene Proben ein und desselben Metalls, die sich durch Reinheit und Verfestigungsgrad unterscheiden, proportional dem elektrischen Widerstand dieser Proben, geteilt durch die absolute Temperatur, sei. Trüge man also für solche Proben w als Ordinate, ϱ/T als Abszisse in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so müßten die den einzelnen Proben entsprechenden

[1] E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913.

Punkte auf einer Geraden durch den Nullpunkt liegen, deren Neigungswinkel φ gegeben wäre durch

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{L} = \frac{1}{2{,}22} \cdot 10^8,$$

und zwar müßten die Punkte bei allen Temperaturen auf diese Gerade fallen.

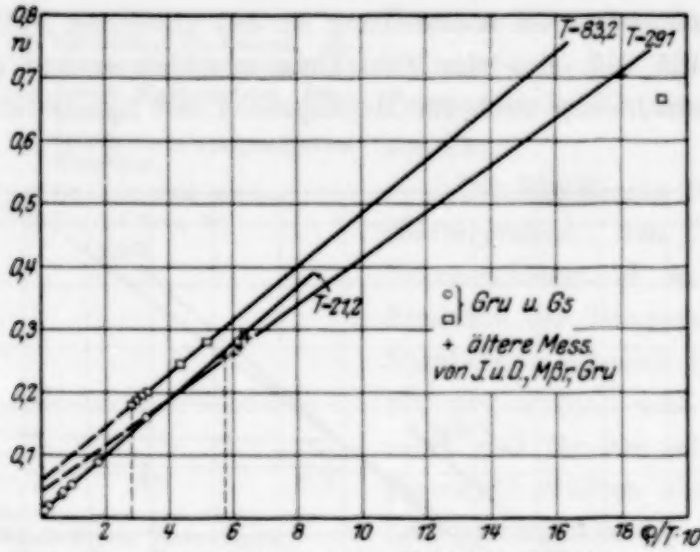


Fig. 5. Spez. Wärmewiderstand von Kupfer als Funktion von ϱ/T.

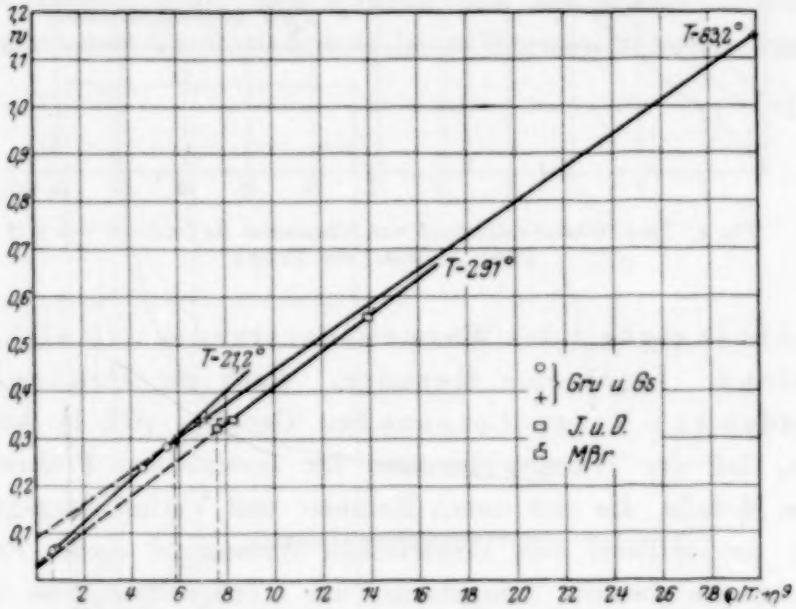


Fig. 6. Spez. Wärmewiderstand von Gold als Funktion von ϱ/T.

Als wir nun für Aluminium, Kupfer und Gold, von denen eine ganze Reihe Proben untersucht wurden, w als Funktion von ϱ/T graphisch darstellten, ergaben sich die Fig. 4, 5 und 6. Die Beobachtungen liegen

keineswegs auf einer durch den Nullpunkt gehenden, von der Temperatur unabhängigen Geraden, wohl aber für jede Temperatur auf einer Geraden (Isothermen), welche die Ordinatenachse oberhalb des Nullpunktes schneidet. Die Neigungswinkel der Geraden sind nicht einander gleich, scheinen sich aber mit abnehmender Temperatur dem Werte $\varphi = \text{arccotg } 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ zu nähern.

Es soll hervorgehoben werden, daß unter den zahlreichen von uns untersuchten Proben (Tabelle 5) einzelne sind, deren Abweichungen von der isothermen Geraden die Versuchsfehler übersteigen — man vergleiche die Differenz der w für Kupfer 6a und 7a —, dennoch haben wir einen Einfluß der Kornzahl daraus nicht ableiten können.

Sehr wertvoll war, daß wir unsere nur in tiefer Temperatur gemachten Beobachtungen durch solche bei Zimmertemperatur ergänzen konnten, die verschiedenen älteren Arbeiten[1] entnommen sind und sich sehr deutlich auf isothermen Geraden anordnen. Es ist merkwürdig, daß man bisher diese Gesetzmäßigkeit nie beachtet hat.

Die Gleichung der isothermen Geraden lautet:

$$w = w_i + \frac{\varrho}{Z\,T}, \tag{2}$$

wenn w_i der Abschnitt auf der Ordinatenachse und $1/Z$ die Tangente des Neigungswinkels der Isothermen ist. Für die anderen Metalle liegt kein so umfangreiches Beobachtungsmaterial vor. Gleichwohl erkennt man aus den Fig. 7 und 8, von denen die erste die Isothermen bei -252° C, die zweite die Isothermen bei $+18^{\circ}$ C wiedergibt, daß auch die anderen Metalle sich ähnlich verhalten dürften wie Aluminium, Kupfer und Gold. Jedenfalls sind wir im folgenden von der Annahme ausgegangen, daß wir berechtigt sind, die Beobachtungen, auch wenn nur zwei Metallproben bei gleicher Temperatur untersucht sind, durch eine isotherme Gerade zu verbinden. Realisierbaren Zuständen entspricht nur der Teil der Isothermen, für den die Abszisse größer ist als der ϱ/T-Wert des ideal reinen unverfestigten Metalls (Einkristalls). Diesen in höherer Temperatur anzugeben, ist heute mit ziemlich großer Sicherheit möglich, unter Umständen mit Hilfe der Matthiessenschen Regel. Im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs wurde der spezifische Widerstand des ideal reinen un-

[1] W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 269, 1900; H. Masumoto, Science Rep. Tok. Univ. **13**, 229, 1925; siehe auch M. Jakobs Bericht ZS. f. Metallkde. 1926, S. 55; F. H. Schofield, Coll. Res. Nat. Phys. Lab. **19**, 39, 1926; W. Meissner, l. c.; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **3**, 43, 1900.

verfestigten Metalls, sofern er sich nicht aus Meissners Beobachtungen des Restwiderstandes im Heliumgebiet ergab, wie bei Au und Pt, durch Extrapolation auf Grund der Formel $\varrho \sim T C_V$ gewonnen[1]. Die kleinsten erreichbaren Abszissen ϱ/T sind in den Fig. 4 bis 8 durch die Lote auf

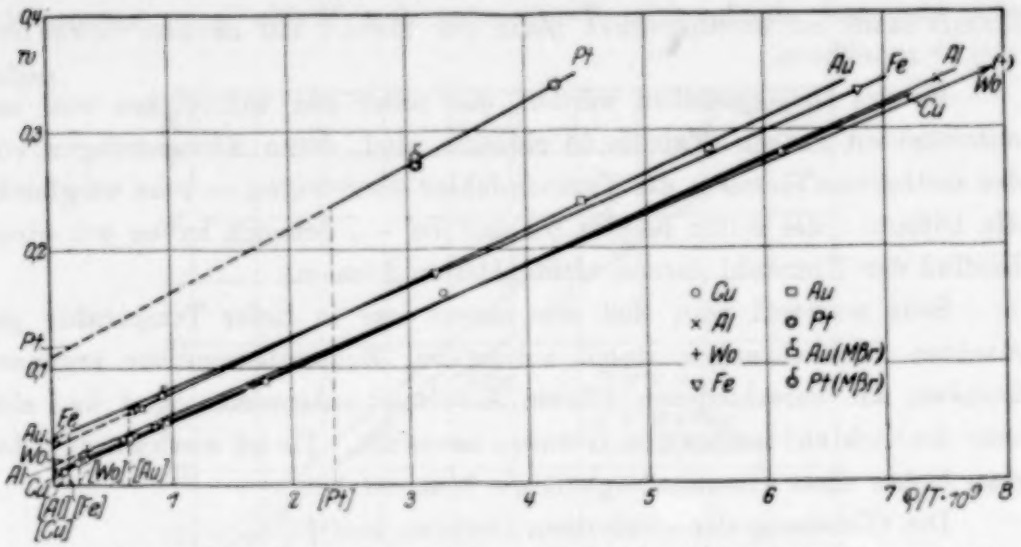


Fig. 7. Spez. Wärmewiderstand verschiedener Metalle bei -252^0 C als Funktion von ϱ/T.

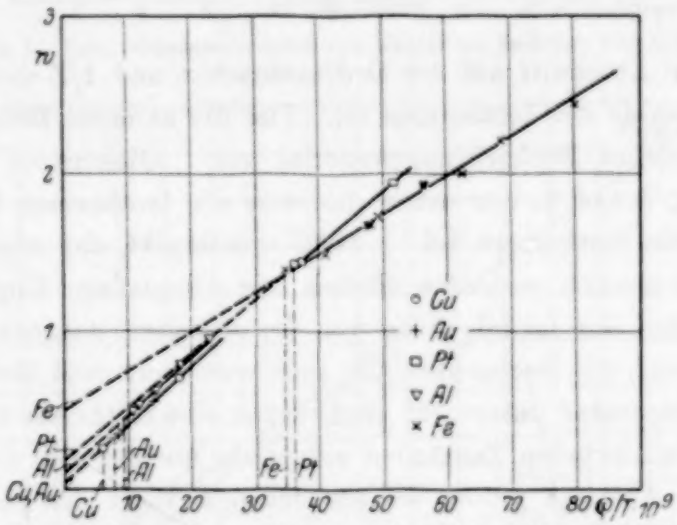


Fig. 8. Spez. Wärmewiderstand verschiedener Metalle bei $+18^0$ C als Funktion von ϱ/T.

die Abszissenachse markiert. Die nicht realisierbaren Zustände links von den Loten sind durch Strichelung der Isothermen gekennzeichnet.

9. Zerfall des Wärmewiderstandes in einen metallischen und einen nichtmetallischen Anteil. Nach Gleichung (2), die wir

[1] Setzt man nämlich $r = \varrho/\varrho_0$, wo sich der Index 0 auf den Eispunkt bezieht, bei dem C_V annähernd $3R$ ist, so gilt im Gebiet des Debyeschen T^3-Gesetzes $r \sim 1/\Theta^3$. Ist also r für ein Metall bekannt, so kann es für ein anderes aus dem Verhältnis der Θ-Werte abgeschätzt werden. Über Θ siehe Abschn. 10.

zunächst bei konstantem T betrachten wollen, und nach den Fig. 4 bis 8 zerfällt der Wärmewiderstand zwanglos in zwei Teile

$$w = w_i + w_m,$$

deren charakteristische Eigenschaften folgende sind:

Der Anteil w_m des Wärmewiderstandes ist bei festgehaltener Temperatur dem elektrischen Widerstande nahe verwandt und hängt ebenso wie dieser von der Reinheit und Verfestigung des Metalls, aber nicht merklich von der Korngröße ab. Es ist

$$w_m = \frac{\varrho}{Z \cdot T}, \quad \frac{\varrho}{w_m T} = Z, \tag{3}$$

wo Z bei gegebener Temperatur für alle Proben eines Metalls, solange ϱ nicht allzu stark durch Zusätze erhöht wird, konstant ist, von der Temperatur zwar etwas abhängt, aber mit sinkender Temperatur einem konstanten und für die meisten Metalle gleichen Wert (etwa $2{,}2 \cdot 10^{-8}$) zuzustreben scheint. Der Teil w_m erfüllt also, je tiefer die Temperatur ist, um so besser die Bedingungen der Drudeschen Form des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes. Wir wollen daher w_m als den metallischen Anteil des Wärmewiderstandes bezeichnen. Ob Gleichung (3) auch noch im Gebiet der Supraleitung gilt, was denkbar ist, bleibt vorläufig ungewiß.

Der zweite Bestandteil, w_i, ist bei konstantem T für alle Proben eines Metalls, die sich durch ihren elektrischen Widerstand unterscheiden, wesentlich der gleiche, d. h. unabhängig von der Reinheit und Verfestigung; mit der in Abschnitt 6 ausgesprochenen Einschränkung auch unabhängig von der Korngröße. Man kann w_i etwa definieren als denjenigen Teil des Wärmewiderstandes, der übrigbleiben würde, wenn es gelänge, bei der Temperatur T alle Einflüsse zu beseitigen, die einen elektrischen Widerstand hervorrufen. Dieser Zustand ist selbst bei idealer Reinheit des Metalls im Temperaturgebiet der gewöhnlichen Elektronenleitung nicht realisierbar (Abschnitt 8), dagegen vielleicht im Gebiet der Supraleitung. Hier würde w_i den gesamten restlichen Wärmewiderstand darstellen, den ja Kamerlingh Onnes und Holst für Quecksilber unterhalb des Sprungpunktes gemessen haben[1]. Kann man nun w_i als den sogenannten Isolatorwiderstand ansehen, den ein Kristall haben würde, dessen Aufbau dem des Metalls entspricht, nur daß die Elektronen an der Fortbewegung verhindert werden? Wir sind geneigt, diese Frage zu be-

[1] H. Kamerlingh Onnes und G. Holst, Comm. of Leiden Nr. 142c, S. 32, 1914.

jahen. Die Zustände höchsten elektrischen Isolationsvermögens und höchsten Elektronenleitvermögens (Supraleitung) wären dann in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit möglicherweise gleichwertig. Jedenfalls wollen wir w_i als den nichtmetallischen Anteil des Wärmewiderstandes bezeichnen[1].

Im folgenden wird von dem Gebiet der Supraleitung abgesehen.

10. Verhältnis des nichtmetallischen zum metallischen Anteil des Wärmewiderstandes. Es empfiehlt sich, für die folgenden Betrachtungen die Widerstände w, w_m und ϱ, sofern sie sich auf ideal reines getempertes Metall beziehen, durch Einschließen in [ ] zu kennzeichnen. Ohne Klammern gelten sie für eine beliebige Probe.

Obwohl unsere Versuche noch nicht ganz ausreichen, um für eine größere Zahl von Metallen w_i zu bestimmen, so scheint doch aus ihnen ein Zusammenhang zwischen w_i und $[w_m]$ empirisch feststellbar zu sein. Wir fanden, daß bei festgehaltener Temperatur das Verhältnis w_i zu $[w_m]$ für ein reines getempertes Metall im allgemeinen um so größer ist, je größer die charakteristische Temperatur Θ des Metalls (im Debyeschen Sinne) ist, und daß andererseits das genannte Verhältnis mit wachsender Temperatur abnimmt. Wir setzen versuchsweise

$$\frac{w_i}{[w_m]} = k\frac{\Theta}{T} \tag{4}$$

und werden im folgenden zeigen, daß dieser Ansatz, soweit sich bisher übersehen läßt, den Tatsachen gerecht wird, wenn k eine von der Temperatur wesentlich unabhängige Zahlenkonstante ist, die von Metall zu Metall teils kleinere, teils größere Schwankungen zeigt; vgl. Abschnitt 14.

Aus Gleichung (4) folgt für das Verhältnis der Teilwiderstände zum gesamten Wärmewiderstand

$$\frac{w_i}{[w]} = \frac{k\Theta}{T + k\Theta}, \tag{5a}$$

$$\frac{[w_m]}{[w]} = \frac{T}{T + k\Theta}. \tag{5b}$$

Setzt man z. B. für Gold $k = {}^1/_7$, $\Theta = 190$, für Kupfer $k = {}^1/_8$, $\Theta = 320$, so berechnet man in annähernder Übereinstimmung mit den Ergebnissen

[1] Gegen die Deutung von w_i als Isolatorwiderstand scheint freilich die Unabhängigkeit oder wenigstens sehr geringe Abhängigkeit von der Korngröße und dem Verfestigungszustand zu sprechen, da ja nach Eucken die Korngröße bedeutenden Einfluß auf den Wärmewiderstand von Isolatoren hat. Vgl. jedoch die neuesten Ergebnisse von Eucken und Dittrich, Fußnote 3, S. 616.

der Versuche (vgl. Fig. 5 und 6, aus denen die entsprechenden Zahlen entnommen werden können) die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

t	Gold		Kupfer	
	$w_i : [w]$	$[w_m] : [w]$	$w_i : [w]$	$[w_m] : [w]$
-252^0	0,56	0,44	0,66	0,34
-190^0	0,25	0,75	0,32	0,68
$+18^0$	0,09	0,91	0,12	0,88
$+100^0$	0,07	0,93	0,10	0,90

11. Temperaturgesetz für den Wärmewiderstand ideal reiner unverfestigter Metalle. Die Spaltung des Wärmewiderstandes in seine beiden Bestandteile gibt uns die Möglichkeit, das Gesetz aufzustellen, nach dem wenigstens in tiefer Temperatur der Wärmewiderstand sich mit T ändert. Was zunächst den metallischen Anteil $[w_m]$ betrifft, so gilt für ihn nach Gleichung (3) das gleiche Gesetz wie für $[\varrho]/T$, wenn die Veränderlichkeit von Z unberücksichtigt bleibt. Für ein regulär kristallisierendes reines Metall ist aber in tiefer Temperatur in erster Näherung[1]

$$[\varrho] \sim \frac{T}{\Theta} C\left(\frac{\Theta}{T}\right), \tag{6}$$

wo C die Debyesche Funktion für $C_V/3R$ bedeutet. Also muß mit gleichem Proportionalitätsfaktor

$$[w_m] \sim \frac{1}{Z\Theta} C\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{7}$$

sein, damit $[\varrho]/(T[w_m])$ eine universelle Konstante Z wird.

Das Temperaturgesetz für den nichtmetallischen Anteil folgt nun unmittelbar aus Gleichung (4) und (7) und lautet

$$w_i \sim \frac{k}{ZT} C\left(\frac{\Theta}{T}\right). \tag{8}$$

Während also $[w_m]$ demselben Temperaturgesetz folgt wie die Atomwärme, steigt w_i in tiefster Temperatur, d. h. im Gebiete des T^3-Gesetzes von Debye, proportional mit T^2 an, erreicht ein Maximum und nimmt in höheren Temperaturen, soweit hier die Formeln noch zutreffen, umgekehrt proportional T ab. Daß dieser Schluß qualitativ richtig ist, erkennt man aus den Fig. 4, 5 und 6, wenn man die Abschnitte der w-Achse, welche w_i darstellen, für die verschiedenen Temperaturen verfolgt.

[1] E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918; Phys. ZS. **19**, 382, 1918; F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924.

Vergleicht man dies Ergebnis für w_i mit dem Euckenschen[1] Befund für Isolatoren, so könnte man für das Gebiet tiefer Temperaturen allenfalls von einer Übereinstimmung sprechen, denn auch Eucken schließt, daß der Anstieg des Wärmewiderstandes in tiefsten Temperaturen wahrscheinlich rascher erfolgt, als nach der von ihm gefundenen Regel ($\sim T$). Für das Maximum des Wärmewiderstandes aber und die Abnahme in höherer Temperatur findet sich in den Euckenschen Messungen keine Andeutung. Doch lassen erstens die Versuche mit dem Diamanten, dessen Wärmewiderstand sich zwischen -183^0 und $+100^0$ C praktisch konstant fand, erkennen, daß das Temperaturgesetz des Wärmewiderstandes von Isolatoren noch der Klärung bedarf. Zweitens wäre denkbar, daß das Temperaturgesetz für w_i durch das Hinzutreten von w_m modifiziert wird.

Durch Vereinigung der Gleichungen (7) und (8) erhält man für den Gesamtwärmewiderstand das Temperaturgesetz

$$[w] \sim \frac{1}{Z\Theta}\left[1 + k\frac{\Theta}{T}\right] C\left(\frac{\Theta}{T}\right). \tag{9a}$$

In höherer Temperatur bestimmt das erste Glied, d. h. die Debyesche C-Funktion, wesentlich den Abfall des Wärmewiderstandes, in tiefster Temperatur das zweite Glied, dessen Abfall langsamer erfolgt.

12. Temperaturgesetz für den Wärmewiderstand unreiner oder verfestigter Metallproben. Nach Gleichung (2) ist

$$w = w_i + \frac{\varrho}{ZT};$$

ferner kann nach der Matthiessenschen Regel $\varrho = [\varrho] + \xi$ gesetzt werden, wo ξ einen von T im wesentlichen unabhängigen, durch Unreinheit oder Verfestigung entstandenen Zusatzwiderstand bezeichnet; also wird

$$w = w_i + \frac{[\varrho]}{ZT} + \frac{\xi}{ZT} = [w] + \frac{\xi}{ZT}. \tag{9b}$$

Der Abfall des Wärmewiderstandes wird in tiefer Temperatur gegenüber dem des reinen Metalls wesentlich verändert. Es kommt das mit sinkender Temperatur stark ansteigende Glied $\xi/(ZT)$ zur Geltung, wodurch das Auftreten eines Minimums und eines rapiden Anstiegs von w bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt hervorgerufen wird, wie sie in Fig. 3 gezeichnet sind.

13. Erweiterte Fassung des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz. Nach den Darlegungen der letzten Abschnitte trifft die

[1] Vgl. z. B. Eucken, ZS. f. techn. Phys. **6**, 689, 1925.

Aussage des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes viel besser zu für den metallischen Anteil des Wärmewiderstandes als für den Gesamtwärmewiderstand. Für jenen war

$$\frac{\varrho}{w_m T} = Z \tag{3}$$

eine von Reinheit und Verfestigung des Metalls wesentlich unabhängige, mit sinkender Temperatur dem von Drude theoretisch abgeleiteten Werte $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ zustrebende Größe. Wir fragen jetzt nach der Beziehung zwischen $L = \frac{\varrho}{w T}$ [Gleichung (1)] und Z.

Für ein reines, getempertes Metall erhält man aus Gleichung (3) und (5b)

$$\frac{[\varrho]}{[w_m]\, T} = \frac{[\varrho]}{[w]\, T}\left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right),$$

also

$$Z = [L]\left(1 + k\frac{\Theta}{T}\right). \tag{10}$$

Die aus den Beobachtungen beider Leitvermögen gefundene Größe $[L]$ hat man also mit dem Klammerausdruck zu multiplizieren, um eine von der Temperatur einigermaßen unabhängige Größe zu erhalten. Oder umgekehrt: $[L]$ sinkt von dem Werte Z bei hoher Temperatur bis zum Werte 0 beim absoluten Nullpunkt gemäß der Gleichung

$$[L] = Z\frac{T}{T + k\Theta}. \tag{10a}$$

Für Metalle, deren Z und k gleich sind, hat $[L]$ den gleichen Wert bei solchen Temperaturen, die zu den Θ in gleichem Verhältnis stehen. Auf beide Folgerungen deuten bereits die Messungen von W. Meissner hin[1].

Die Gleichungen (10) oder (10a) könnte man als erweiterte Fassungen des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz für reine Metalle bezeichnen.

Für ein unreines oder verfestigtes Metall folgt aus (3)

$$Z = \frac{\varrho}{(w - w_i)\, T},$$

also auch

$$Z = \frac{\varrho}{w T} + \frac{Z w_i}{w}. \tag{11}$$

[1] W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1001, 1915 (Fig. 10); E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 62, 1918.

Setzen wir auf der rechten Seite, wie für das reine Metall,

$$Z = \frac{[\varrho]}{[w_m]\,T},$$

also mit Rücksicht auf den Ansatz (4)

$$Z w_i = \frac{[\varrho]}{T}\,\frac{w_i}{[w_m]} = \frac{[\varrho]}{T}\,k\,\frac{\Theta}{T},$$

so folgt aus (11)

$$Z = \frac{\varrho}{w\,T}\left(1 + \frac{[\varrho]}{\varrho}\,k\,\frac{\Theta}{T}\right) = L\left(1 + \frac{[\varrho]}{\varrho}\,k\,\frac{\Theta}{T}\right). \qquad (12)$$

Umgekehrt gilt wieder

$$L = \frac{Z}{1 + \frac{[\varrho]}{\varrho}\,k\,\frac{\Theta}{T}}. \qquad (12a)$$

Die Gleichungen (12) und (12a) wären als erweiterte Fassungen des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes für unreine oder verfestigte Metalle anzusehen. Ihr Unterschied gegen die Gleichungen (10) und (10a) besteht nur darin, daß im zweiten Gliede des Klammerausdrucks der Faktor $[\varrho]/\varrho$ hinzugetreten ist, d. h. das Verhältnis des Widerstandes des reinen Metalls zu dem der betrachteten Probe bei der Temperatur T.

Nun ist nach der Matthiessenschen Regel $\varrho = [\varrho] + \xi$, wo ξ wieder den von der Temperatur unabhängigen Zusatzwiderstand bezeichnet, und $[\varrho]$ sinkt nach Gleichung (6) im Debyeschen T^3-Gebiet etwa mit der vierten Potenz von T ab. Solange also in höherer Temperatur ξ nur einen kleinen Bruchteil von $[\varrho]$ ausmacht, verhält sich das unreine Metall ähnlich wie das reine: L sinkt mit sinkender Temperatur unter den Wert Z herab. Je größer aber mit sinkender Temperatur ξ gegen $[\varrho]$ wird, um so kleiner wird $[\varrho]/\varrho$, und zwar erfolgt der Abfall dieses Quotienten rascher als der Abfall von T, so daß L wieder auf den Wert Z ansteigen muß. Das geschilderte Verhalten zeigt sich in der Tat bei dem Kupfer-Einkristall 9 in Tabelle 1 sowie bei mehreren anderen Beispielen in Tabelle 5 (vgl. besonders Al!).

Allerdings wollen wir gleich darauf hinweisen, daß der Gültigkeit unserer Gleichungen eine Grenze gezogen ist, denn für die als Kupfer 11 in Tabelle 1 und 5 angeführte Kupferlegierung mit 1 % Ni, deren spezifischer Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur bereits annähernd doppelt so groß ist wie der Widerstand reinen Kupfers, sowie für das unreine Gold I steigt L mit sinkender Temperatur über den normalen Wert von Z an. Das hängt damit zusammen, daß die isothermen Geraden sehr stark verunreinigte Proben anscheinend nicht mit umfassen, und zwar um so

weniger, je tiefer T ist. In Fig. 5 fallen die Beobachtungspunkte für die Kupfer-Nickellegierung sowohl bei $T = 83{,}2^0$, wie ganz besonders bei $T = 21{,}2^0$ erheblich unter die nach großen ϱ/T extrapolierten isothermen Geraden[1]. Es scheint, daß die isotherme Gerade für große ϱ/T-Werte in eine gegen die Abszissenachse konkave Kurve übergeht. Die Kotangente ihres Neigungswinkels

$$Z = \frac{\Delta \varrho}{T \Delta w} \tag{13}$$

würde dann für große ϱ einen erheblich größeren Wert annehmen als für kleine ϱ. Die größeren Z-Werte haben aber auch größere L-Werte zur Folge.

Wir stellen also fest, daß unsere Formeln nur auf solche Metallproben anwendbar sind, welche dem Gesetz der isothermen Geraden Gleichung (2) genügen[2].

14. Prüfung an der Erfahrung. Von einer strengen Gültigkeit der Gleichungen (7), (8), (9a) und (9b) wird wahrscheinlich ebensowenig die Rede sein wie bei Gleichung (6), die bekanntlich noch eines empirischen Korrektionsfaktors für höhere Temperaturen bedarf, dem früher die Form $[1 + a_1 T + a_2 T^2]$ gegeben wurde. Wir wollen deshalb auf eine zahlenmäßige Prüfung jener Gleichungen hier verzichten und uns mit der qualitativen Bestätigung, auf die in den Abschnitten 11 und 12 hingewiesen wurde, begnügen. Dagegen möchten wir die Prüfung der Beziehung (4) zwischen metallischem und nichtmetallischem Anteil des Wärmewiderstandes hier strenger durchführen, weil sie wohl das interessanteste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darstellt. Und zwar verbinden wir diese Prüfung mit der des erweiterten Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes, wie es in Gleichung (10) für den Idealzustand des Metalls, in Gleichung (12) für den verunreinigten oder verfestigten Zustand ausgesprochen ist. In diesen Gleichungen ist die Beziehung (4) wesentlich wirksam.

Hat man [s. Gleichung (10)] für ein reines, getempertes Metall die Größe $[L]$ bei der Temperatur T beobachtet und kennt man Θ, sei es aus dem Verlauf der spezifischen Wärme, sei es auf andere Weise, so kann man entweder, wenn k gegeben ist, Z berechnen oder, wenn man Z aus der Neigung der Isothermen für die Temperatur T kennt, k berechnen. Am besten sucht man in diesem Falle solche Zahlen k, für welche die

[1] Nur der erste Punkt konnte in Fig. 5 eingezeichnet werden.

[2] Manches deutet darauf hin, daß gewisse Zusätze besonders starke Abweichungen von der isothermen Geraden bedingen.

aus Gleichung (10) für verschiedene T berechneten Z möglichst übereinstimmen mit den aus der Neigung der Isothermen beobachteten Z.

Nun sind aber die untersuchten Metallproben in den seltensten Fällen von idealer Reinheit und Entfestigung. Deshalb muß man Gleichung (12) anwenden und bei jeder Temperatur noch den Korrektionsfaktor $[\varrho]/\varrho$ berechnen. Wie man $[\varrho]$ schätzen kann, falls es nicht beobachtet sein sollte, wurde in Abschnitt 8 auseinandergesetzt. Im übrigen verfährt man genau so, wie es soeben für Gleichung (10) erläutert wurde. Man berechnet nach passender Wahl von k etwa aus der reinsten zur Verfügung stehenden Probe die $Z_{\text{ber.}}$ bei verschiedenen Temperaturen und vergleicht sie mit den $Z_{\text{beob.}}$, wie sie aus der Neigung der Isothermen folgen. Auf diese Weise haben wir Tabelle 3 erhalten, in der für alle

Tabelle 3.

$$Z_{\text{beob.}} = \frac{\Delta\varrho}{T\Delta w}; \qquad Z_{\text{ber.}} = \frac{\varrho}{Tw}\left[1 + \frac{[\varrho]}{\varrho} k \frac{\Theta}{T}\right]^{*}.$$

		− 252° C	− 190° C	+ 18° C **	+ 100° C **
Au	$Z_{\text{beob.}}$ =	2,2	2,8	$2{,}5_7$	$2{,}5_6$
	$Z_{\text{ber.}}$ =	2,32	2,60	2,58	2,57
Pt	$Z_{\text{beob.}}$ =	2,0	—	$2{,}8_6$	—
	$Z_{\text{ber.}}$ =	2,24	2,62	2,85	2,93
Cu	$Z_{\text{beob.}}$ =	2,22	$2{,}3_5$	2,7	—
	$Z_{\text{ber.}}$ =	2,22	2,32	2,56	—
W	$Z_{\text{beob.}}$ =	2,3	$3{,}5_6$	—	—
	$Z_{\text{ber.}}$ =	$2{,}3_2$	3,1	—	—
Al	$Z_{\text{beob.}}$ =	$2{,}2_2$	2,20	2,6***	—
	$Z_{\text{ber.}}$ =	2,17	2,24	2,60***	—
Fe	$Z_{\text{beob.}}$ =	2,3	3,1	4,0	3,6
	$Z_{\text{ber.}}$ =	2,2—2,4	3,2	3,70	3,67

Metalle, für welche die isothermen Geraden gezeichnet werden konnten, $Z_{\text{ber.}}$ und $Z_{\text{beob.}}$ verglichen sind. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden ist, um es noch einmal hervorzuheben, daß $Z_{\text{ber.}}$ aus den Beobachtungen an einer einzelnen Metallprobe mittels der hypothetischen Beziehung (4), $Z_{\text{beob.}}$ aus den Beobachtungen an mehreren Proben ohne

* Bei stark verunreinigten Proben gilt die Formel nicht mehr. Die Proben müssen um so reiner sein, je tiefer die Temperatur ist.

** Nach älteren Beobachtungen; Literatur siehe Fußnote S. 625.

*** Gilt für + 30° C.

jede Hypothese erhalten ist. Für Gold, Kupfer und Aluminium liegen die meisten Messungen vor. Die Zahlen für diese Metalle haben daher in Tabelle 3 das stärkste Gewicht.

Die für Θ aus dem Verlauf der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands gewählten Werte und die dementsprechend für k erhaltenen Zahlen enthält Tabelle 4. Es ist möglich, daß zur Darstellung des Wärmewiderstands nach Gleichung (9a), ebenso wie für den elektrischen Widerstand, zum Teil etwas größere Θ-Werte günstiger sind. Dann wären die k im gleichen Verhältnis kleiner zu wählen.

Tabelle 4.

	Au	Pt	Cu	W	Al	Fe
Θ	190	220	320	346	395	470
k	$^1/_7$	$^1/_8$	$^1/_8$	$^1/_7$	$^1/_6$	$^1/_4$

Was die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung in Tabelle 3 anbetrifft, so ist sie doch so befriedigend, daß sie als Stütze unserer Annahme (4) und der Unabhängigkeit des k von der Temperatur angesehen werden kann. Freilich bleiben noch wichtige Lücken der Tabelle 3 durch Beobachtungen auszufüllen. Auch sind manche Zahlen unsicher. Ferner bleibt zu untersuchen, ob die Z bei weiterer Annäherung an den absoluten Nullpunkt wirklich den Drudeschen Wert $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ beibehalten; dafür zu sprechen schien uns, daß die Z-Werte der verschiedenen Metalle bei -252^0 C eine bessere Übereinstimmung zeigen als in höherer Temperatur und daß für Metalle wie Aluminium und Kupfer die Änderung der Z zwischen -190 und -252^0 C nur noch gering ist.

Die Zahlen k geben an, in welchem Verhältnis bei der Temperatur $T = \Theta$ der nicht metallische Teil des Wärmewiderstands einer idealen Metallprobe zum metallischen Teile steht. Bei einer anderen Temperatur ist dies Verhältnis $k \cdot \Theta / T$, wächst also mit sinkender Temperatur stark an (vgl. Tabelle 2).

15. Zusammenfassung der Ergebnisse. a) In der Schlußtabelle 5 sind die Versuchsergebnisse über den elektrischen (ϱ) und Wärmewiderstand (w) sowie über die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Größe L in abgekürzter Form zusammengestellt. Von einer Mitteilung des Temperaturkoeffizienten ist hier abgesehen.

b) Der Wärmewiderstand gut leitender regulärer Metalle wird, je tiefer die Temperatur ist, um so mehr durch den Grad der Reinheit und der Verfestigung des Metalls bedingt. Ein Einfluß der Korngröße wurde in keinem Falle einwandfrei festgestellt.

c) Untersucht man Proben ein und desselben Metalls, die sich durch Reinheits- oder Verfestigungsgrad unterscheiden, so findet man, daß der spezifische Wärmewiderstand bei festgehaltener Temperatur eine lineare Funktion des spezifischen elektrischen Widerstands ist (Gesetz der isothermen Geraden). Bei starker Verunreinigung treten Abweichungen von dem Gesetz auf, und zwar um so früher, je tiefer die Temperatur ist. Im folgenden werden mäßige Unreinheiten vorausgesetzt, bei denen das Gesetz der isothermen Geraden gilt.

d) Als Abszisse für die isothermen Geraden wählt man zweckmäßig ϱ/T, setzt also

$$w = w_i + \frac{\varrho}{ZT},$$

weil alsdann die Isothermen nicht allein für verschiedene Metalle, sondern auch für verschiedene Temperaturen annähernd die gleiche Neigung erhalten (Tangens des Neigungswinkels $= 1/Z$).

e) Durch die Form der vorigen Gleichung ist eine natürliche Spaltung des Wärmewiderstands in einen metallischen Anteil

$$w_m = \frac{\varrho}{ZT}$$

und einen nichtmetallischen Anteil w_i angezeigt.

f) Der metallische Teil des Wärmewiderstands w_m erfüllt das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz für alle regulären Metalle, unabhängig vom Reinheits- und Verfestigungsgrad, und für alle Temperaturen in dem Maße, wie Z für alle Metalle und Temperaturen konstant ist.

g) Die Unabhängigkeit des Z von Metallart und Temperatur scheint um so besser erfüllt zu sein, je tiefer die Temperatur ist [vgl. jedoch c)]. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs schwankt Z von Metall zu Metall nur noch wenig um den von Drude theoretisch abgeleiteten Wert $2{,}2 \cdot 10^{-8}$. Mit steigender Temperatur wächst Z etwas an, am stärksten für Eisen, um schließlich konstant zu werden oder gar abzunehmen.

h) Der nichtmetallische Teil des Wärmewiderstands w_i hängt nicht ab vom Reinheits- oder Verfestigungsgrad des Metalls, wohl aber von der Temperatur.

i) Bezeichnet $[w_m]$ den metallischen Teil des Wärmewiderstands eines ideal reinen unverfestigten Metalls, so gilt, soweit sich bisher übersehen läßt, für den nichtmetallischen Teil w_i die empirische Beziehung

$$\frac{w_i}{[w_m]} = k\frac{\Theta}{T},$$

wo k ein Zahlenfaktor (zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$) und Θ die charakteristische Temperatur des Metalls (nach Debye) ist.

k) In tiefer Temperatur, solange Z als unabhängig von T gelten kann, ist das Temperaturgesetz des Wärmewiderstands angebbar. Denn nach e) ist

$$[w_m] \sim [\varrho]/T \sim \text{Atomwärme},$$

also nach i)

$$w_i \sim \text{Atomwärme/abs. Temperatur}.$$

Demnach gilt für den Gesamtwärmewiderstand eines reinen Metalls in tiefer Temperatur

$$[w] \sim \frac{1}{Z\Theta}\left[1 + k\frac{\Theta}{T}\right] C\left(\frac{\Theta}{T}\right),$$

wo C die Debyesche Atomwärmefunktion ist.

Der Wärmewiderstand eines reinen Metalls sollte hiernach von einem konstanten Betrage bei hoher Temperatur mit sinkendem T etwas ansteigen, dann abfallen, zunächst etwa proportional der Atomwärme, später langsamer, in der Nähe des absoluten Nullpunkts proportional T^2.

l) Für ein unreines oder verfestigtes Metall tritt zu $[w]$ noch das Glied $\zeta/(ZT)$, wo ζ der von der Temperatur unabhängige elektrische Zusatzwiderstand ist (im Sinne der Matthiessenschen Regel $\varrho = [\varrho] + \zeta$). Dies Zusatzglied bewirkt einen mit sinkender Temperatur mehr und mehr überwiegenden Anstieg des Wärmewiderstands. Hierdurch erklären sich die mannigfaltigen für w als Funktion von T beobachteten Kurvenformen.

m) Für den Gesamtwärmewiderstand sind dem Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz die erweiterten Fassungen zu geben: für ein reines, unverfestigtes Metall

$$[L] = \frac{[\varrho]}{[w]T} = \frac{Z}{1 + k\frac{\Theta}{T}};$$

für ein unreines oder verfestigtes Metall ($\varrho = [\varrho] + \zeta$)

$$L = \frac{\varrho}{wT} = \frac{Z}{1 + \frac{[\varrho]}{\varrho} k\frac{\Theta}{T}}.$$

Hiernach muß L für ein reines Metall mit sinkender Temperatur zu Null abfallen. Eine Mischkristallbildung oder Verfestigung wird aber bewirken, daß vor Erreichung des Nullpunkts wieder ein Anstieg auf den Wert Z stattfindet.

Schlußtabelle 5. Zusammenstellung der Beobachtungen:
Spez. el. Widerstand ϱ in $[\Omega \cdot \mathrm{cm}]$; spez. Wärmewiderstand w in $[W^{-1}\,\mathrm{cm\,Grad}]$; Wiedemann-Franz-Lorenzsche Größe L in $[\Omega\,W\,\mathrm{Grad}^{-2}]$.

Metallprobe	Herkunft	t °C	T abs.	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8 = \frac{\varrho}{Tw} \cdot 10^8$
Gold 12; Einkristall, sehr rein und völlig unbearbeitet.	v. Mylius gereinigtes Gold	0	273,2	1	2,04	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,239	0,488	5,86	3,32	0,301	1,95
		− 252	21,2	0,006 96	0,0142	0,670	15,7	0,0637	1,05
Gold 11; Einkristall, sehr rein und völlig unbearbeitet	Dieselbe	0	273,2	1	2,04	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,240 1	0,490	5,89	3,37	0,296	1,99
		− 252	21,2	0,007 85	0,0160	$0{,}75_5$	15,4	$0{,}064_9$	1,16
Gold 13; ursprünglich Einkristall; auf 2 mm Durchm. gehämmert; $5^1/_2$ Std. bei 380° getempert.	Dieselbe	0	273,2	1	2,04	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,239 4	0,489	5,87	3,32	0,301	1,95
		− 252	21,2	0,007 22	0,0147	0,695	15,5	$0{,}064_4$	1,08
Gold II; ein Stück des Originalstabes[1] umgeschmolzen, unter Zwischenglühen zu 2 mm dünnem Stäbchen gehämmert; ungetempert; technisch „rein“.	Gold- u. Silber-Scheideanstalt in Frankfurt (1898)	0	273,2	1	2,16	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,276 6	0,599	7,19	2,90	0,345	2,09
		− 252	21,2	0,054 1	$0{,}117_4$	5,52	3,53	0,283	1,95
Gold II a; 3 Std. bei 390° C getempert, sonst identisch mit der vorigen Probe II.	Dieselbe	0	273,2	1	2,14	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,268 7	0,575	6,91	2,96	0,337	2,05
		− 252	21,2	0,044 0	0,0941	4,44	4,16	0,240	1,85
Gold I; ein Stück des Originalstabes[1] zu dünnem Stäbchen ausgehämmert; ungetempert; sehr unrein.	Dieselbe	0	273,2	1	4,10	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,606	$2{,}48_5$	29,9	$0{,}86_8$	$1{,}15_2$	2,60
		− 252	21,2	0,468	$1{,}91_9$	90,5	$0{,}33_8$	2,96	3,06

[1] W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. P. T. R. **3**, 269, 1900.

Metallprobe	Herkunft	t °C	T abs.	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8 = \frac{\varrho}{Tw} \cdot 10^8$
Platin III[1]; vielkristall.; sehr rein; geglüht.	Heraeus	0	273,2	1	9,81	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,214	2,10	$25{,}2_4$	0,78	1,28	1,97
		− 252	21,2	$0{,}006\,6_3$	0,065 0	$3{,}06_7$	3,69	0,271	$1{,}13_2$
Platin IV; vielkristallin; rein, geglüht.	Heraeus (1926)	0	273,2	1	9,83	—	—	—	—
		− 252	21,2	0,009 15	0,089 9	4,24	2,96	0,338	$1{,}25_5$
Kupfer 1[2]; natürl. Kristall; ein eingewachsenes Korn; abgedreht; bei 380° C getempert; sehr rein.	Michigansee (Schott)	0	273,2	1	1,56	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,150 3	0,234	2,81	(5,57)	—	—
		− 252	21,2	0,000 92	0,001 43	0,0676	(80—90)	—	—
Kupfer 2; natürl. Kristall; abgedreht; bei 380° C getempert; löcherig; sehr rein.	Lake Superior (Johnsen)	0	273,2	1	1,56	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,150 3	0,234	2,81	(5,57)[3]	$(0{,}179_5)$	(1,57)
		− 252	21,2	0,000 92	0,001 43	0,0676	(88)[4]	(0,0114)	(0,59)
Kupfer 2a; Stück des vorigen Kristalles, zu dünnem Stäbchen gehämmert, von 3 mm auf 1,3 mm Durchmesser.	Dieselbe	0	273,2	1	$1{,}57_6$	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,163 1	0,257	3,09	5,21	0,192	1,61
		− 252	21,2	$0{,}009\,1_3$	0,014 4	$0{,}67_9$	24,1	$0{,}041_5$	1,64
Kupfer 2b; identisch mit 2a, jedoch 3 Std. bei 380° C getempert; sehr rein.	Dieselbe	0	273,2	1	1,56	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,150 9	0,235	2,82	5,57	$0{,}179_5$	1,57
		− 252	21,2	0,001 20	0,001 87	0,0882	88	0,0114	0,77
Kupfer 3; reinstes elektrolyt.; feinkörnig.	Identisch mit CuI von W. Meißner	0	273,2	1	$1{,}55_2$	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,153 8	0,239	2,87	5,49	0,182	1,58
		− 252	21,2	0,002 73	0,004 24	0,200	54,3[5]	0,0184	1,09

[1] Ein Teil desselben Drahtes, den W. Meissner (1915) auf El.- und W.-L. untersuchte.

[2] Der früher bereits von R. Schott, l. c., untersuchte Kristall; Messung von λ sehr unsicher, da Kristall zu klein.

[3] Von Probe 2b übernommen.

[4] Messung von λ ungenau, da Kristall zu klein.

[5] Merkwürdig und bisher ungeklärt ist der große Unterschied gegen W. Meissners Messung (l. c.).

Metallprobe	Herkunft	t °C	T abs.	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8 = \frac{\varrho}{T w} \cdot 10^8$
Kupfer 4; reinstes elektrolyt.; feinkörnig; unbehandelt.	S. & H. (Schöne)	0	273,2	1	1,56	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,153 9	0,240	2,88	5,39	0,185	1,56
		− 252	21,2	0,003 20	0,004 99	0,235	49,4	0,0202	1,16
Kupfer 4a; identisch mit Nr. 4, jedoch $4^1/_2$ Std. bei 380° C getempert.	Dieselbe	0	273,2	1	1,56	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,153 8	0,240	2,88	5,39	0,185	1,56
		− 252	21,2	0,002 60	0,004 06	$0{,}191_5$	57,0	0,0175	1,09
Kupfer 4b; aus Probe 4 gehämmertes Stäbchen, $4^1/_2$ Std. bei 380° C getempert, dann 5 Min. bei 950° C rekrist.	Dieselbe	0	273,2	1	1,60	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,154	0,246	2,96	5,30	0,189	1,57
		− 252	21,2	0,003 53	0,005 65	0,266	46,3	0,0216	1,23
Kupfer 6; Einkristall, aus größerem Block gesägt und zum Stäbchen gedreht; nicht ganz rein [1].	S. & H.	0	273,2	1	1,59	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,163 1	0,259	3,12	5,14	0,195	1,59
		− 252	21,2	0,012 6	0,020 1	$0{,}94_8$	19,0	$0{,}052_6$	1,80
Kupfer 6a; Einkristall, identisch mit 6, jedoch $7^1/_2$ Std. bei 380° C getempert.	S. & H.	0	273,2	1	1,58	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,157 6	0,249	2,99	5,28	0,189	1,58
		− 252	21,2	$0{,}008\,5_8$	$0{,}013\,5_6$	0,640	25.3	$0{,}039_5$	1,62
Kupfer 6b; aus gleichem Block wie Nr. 6 gedreht; von 6 mm auf 2,5 mm Durchm. gehämmert; 3 Std. bei 380° C getempert.	S. & H.	0	273,2	1	1,57	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,157	0,247	2,97	$5{,}3_5$	0,187	1,59
		− 252	21,2	$0{,}007\,8_9$	0,012 4	0,585	25,7	0,0389	1,50
Kupfer 6c; behandelt wie 6b; danach 5 Min bei 950° C im Vakuum geglüht; etwa 25 Kernquerschnitte auf 1 mm².	S. & H.	0	273,2	1	$1{,}58_5$	—	—	—	—
		- 190	83,2	0,162	0,257	3,09	$5{,}2_5$	0,191	1,62
		− 252	21,2	$0{,}011\,5_5$	0,018 3	$0{,}86_3$	20,4	$0{,}049_9$	1,76

[1] Die Proben Kupfer 5 und Kupfer 8, aus gleichem Block gedreht, jedoch mehrere Kristallkörner enthaltend, gaben praktisch dieselben Werte für ϱ und w.

Metallprobe	Herkunft	t °C	T abs.	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8 = \frac{\varrho}{Tw} \cdot 10^8$
Kupfer 7; aus dem gleichen Block wie Nr. 6 gedreht; 3 bis 4 Kristallkörner a. d. Meßlänge; ungetemp.	S. & H.	0	273,2	1	1,59	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,163 1	0,259	3,12	5,14	0,195	1,60
		− 252	21,2	0,012 6	0,020 0	$0,94_3$	19,0	0,0526	1,79
Kupfer 7a; identisch mit Nr. 7, jedoch 4 Std. bei 380° C getempert [1].	S. & H.	0	273,2	1	1,58	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,157 6	0,248	2,98	5,32	0,188	1,59
		− 252	21,2	$0,008\,4_7$	$0,013\,3_4$	0,629	27,4	0,0365	1,72
Kupfer 9; Einkristall, aus Schmelze erstarrt; völlig undeformiert und unbearbeitet; nicht ganz rein.	S. & H. (Hausser)	0	273,2	1	$1,61_5$	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,171	0,276	3,32	5,02	0,199	1,66
		− 252	21,2	0,023 4	0,037 8	1,78	11,4	$0,087_7$	2,03
Kupfer 10; Legierung mit 3% Ag; ungetempert.	Eigene Schmelzung	0	273,2	1	1,79	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,239 4	0,429	5,15	3,57	0,280	1,84
		− 252	21,2	0,072 8	$0,130_3$	6,14	3,57	0,280	2,19
Kupfer 10a; identisch mit 10, jedoch 3 Std. bei 390° getempert.	Dieselbe	0	273,2	1	$1,72_4$	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,210 2	0,362	4,35	4,06	0,246	1,77
		− 252	21,2	0,040 4	0,069 7	3,28	6,19	$0,161_4$	2,03
Kupfer 11; Legierung mit 1% Ni; aus gezogenem Stab herausgedrehtes Stäbchen.	Heddernheim (1908)	0	273,2	1	2,97	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,540	1,60	19,3	1,50	0,667	2,89
		− 252	21,2	0,436	$1,29_5$	61,1	0,62	1,61	3,80
Wolfram 1; Einkristall, sehr rein; aus der Gasphase abgeschieden.	Philips (van Arkel)	0	273,2	1	4,91 [2]	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,138 7	0,681	8,18	2,32	0,431	1,90
		− 252	21,2	0,001 20	0,005 89	0,278	34,3	0,0292	0,95
Wolfram 2; Einkristall, unrein.	Osram (Koref)	0	273,2	1	5,29 [3]	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,193 6	1,024	12,31	1,83	$0,54_7$	2,25
		− 252	21,2	0,050 2	0,266	$12,5_5$	1,80	$0,55_6$	2,26

[1] Auffallend ist der Unterschied der W.-L. λ von Kupfer 6a und 7a bei − 252° C. Vielleicht ist durch die längere Temperung bei 6a eine schwache Rekristallisation vorbereitet, deren äußerst feines Korn w_i erhöht.

[2] Nicht von uns beobachtet, sondern von Geiss und van Liempt übernommen, ZS. f. Metallkde. **17**, 194, 1925.

[3] Aus dem Temperaturkoeffizienten nach der Matthiessenschen Regel geschätzt, da äußere Form des Kristalls eine Querschnittsmessung unmöglich macht.

Metallprobe	Herkunft	t °C	T abs.	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8 = \frac{\varrho}{Tw} \cdot 10^9$
Rhodium; zu vierkantigem Draht gewalzt; 10 Min. bei 1030° C im Vakuum geglüht; ziemlich rein.	Heraeus (Feussner)	0	273,2	1	4,58	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,129 9	0,595	7,15	2,15	0,465	1,54
		− 252	21,2	0,003 5_7	0,016 3_5	$0{,}77_1$	23,8	$0{,}042_0$	1,84
Aluminium 1; aus grobkörnigem Gußstück gedrehtes Stäbchen; $2^1/_2$ Std. bei 300° C. im Vakuum getempert; ziemlich rein.	Al.-Co. of Amer. (Edwards)	0	273,2	1	2,50	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,122 6	0,306 5	3,68	3,46	0,289	1,27
		− 252	21,2	0,007 5_1	0,018 8	0,886	20,0	$0{,}050_0$	1,77
Aluminium 3; aus gleichem Gußstück, gezogen u. geglüht; dann $2^1/_2$% gereckt u. durch Glühen rekrist.; Körner 5 bis 15 mm lang.	Dieselbe	0	273,2	1	2,52	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,126 5	0,319	3,83	3,45	0,290	1,32
		− 252	21,2	0,013 9_5	0,035 1	$1{,}65_5$	11,9	$0{,}084_0$	1,97
Aluminium 100; techn. Leitungsdraht; bei 250° C im Vakuum getempert; technisch „rein“.	?	0	273,2	1	2,65	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,172 7	0,458	5,51	2,67	0,374	1,47
		− 252	21,2	0,059 4	$0{,}157_7$	7,44	2,93	0,341	2,18
Aluminium 101; das gleiche Material wie 100; nach Tempern 3% gereckt u. durch Glühen rekrist.; Meßlänge = 2 Kristallkörner.	?	0	273,2	1	2,72	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,193 1	0,525	6,31	2,45	0,408	1,55
		− 252	21,2	0,080 8	0,219	10,35	2,13	0,470	2,20
Aluminium 21; Einkristall, durch Rekristallisation gezüchtet; mäßig rein.	Czochralski	0	273,2	1	2,84	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,2334	0,663	7,97	2,08	0,481	1,66
		− 252	21,2	0,119 6	0,340	16,04	1,37	0,730	2,20
Eisen 1; doppelt elektrolyt. raffiniert; erst gehämmert, dann getempert.		0	273,2	1	8,71	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,089 3	$0{,}77_8$	9,35	$1{,}50_5$	0,664	1,41
		− 252	21,2	0,007 8_2	$0{,}068_1$	3,21	5,61	0,178	1,80
Eisen 2; elektrolyt. abgeschieden; vielkristallin; technisch „rein“; ungetempert	Früher v. Prof. Fr. Fischer dargestellt	0	273,2	1	9,11	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,102 0	$0{,}92_9$	$11{,}1_7$	1,36	0,735	1,52
		− 252	21,2	0,015 7_7	$0{,}143_7$	6,78	3,01	0,332	2,04
Eisen 3; elektrolyt.; mehrfach gehämmert; 1 Std. bei 500° getempert.		0	273,2	1	9,95	—	—	—	—
		− 190	83,2	0,192 6	$1{,}91_7$	$23{,}0_3$	0,907	$1{,}10_3$	2,09
		− 252	21,2	0,106 5	1,060	50,0	$0{,}49_5$	2,02	2,47

Die Bildungswärme der K_2-Moleküle.

Von **A. Carrelli** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1927.)

Die Helligkeit der mit weißem Licht in Kaliumdampf angeregten roten Bandenfluoreszenz wird gemessen und der Konzentration der K_2-Moleküle proportional angenommen. So läßt sich entweder die Sättigungs-Dampfdruckkurve des K_2 aufnehmen und daraus durch Kombination mit der bekannten Verdampfungswärme der Kaliumatome die Bildungswärme von K_2 berechnen, oder diese durch Variation der Temperatur bei konstantem Druck sich direkt bestimmen. Nach der ersten Methode erhält man 0,63, nach der zweiten 0,53 Volt, während sich aus der Konvergenzfrequenz der Banden 0,68 Volt ergibt.

Solange die Dämpfe der Alkalimetalle als ausschließlich einatomig galten, wurden die an ihnen in Absorption und Fluoreszenz beobachteten kannelierten Banden ebenso wie ihre bekannten Linienserien irgend einem Schwingungsmechanismus der Atome zugeschrieben. Als jedoch durch die Heurlinger-Lentzsche Bandentheorie die Anschauung begründet wurde, daß derartige Banden stets mehratomige Moleküle zu Trägern haben, mußte auch in den Dämpfen der Alkalimetalle die Existenz solcher Moleküle angenommen werden; daß es sich dabei vermutlich um Moleküle vom Typus Na_2, K_2 usw. handeln dürfte, wurde gelegentlich von einem von uns zuerst ausgesprochen[1]. Die Richtigkeit dieser Hypothese gewann sehr an Überzeugungskraft dadurch, daß 1. aus der Feinstruktur der Banden sich Trägheitsmomente für die Moleküle berechnen ließen, die mit anderweitig über die Dimensionen der Alkaliatome angenommenen Daten gut übereinstimmten[2]; daß 2. das Auftreten der Banden im Na nicht, wie es Dunoyer vermutete, an das Vorhandensein von Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe gebunden ist, was sonst ja wohl für eine Verbindung des Na mit Teilen dieser Verunreinigung als Träger des Spektrums gesprochen hätte[3]; daß 3. von verschiedenen Autoren sowohl in Absorption wie in Emission in Gemischen von K und Na neue Bandenfolgen beobachtet wurden, die man logischerweise einem KNa-Molekül zuschreiben mußte[4], was dann die

---

[1] P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, J. Springer, 1921.

[2] H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 400, 1924.

[3] P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **38**, 161, 1926.

[4] S. Barratt, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 221, 1924; F. H. Newman, Phil. Mag. (6) **48**, 159, 1924; P. Pringsheim, l. c.; P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 519, 1927. Eine kurze Bemerkung in einer vorläufigen Mitteilung

Annahme von Na_2- und K_2-Molekülen als Ursache für die nur im Na- oder nur im K-Dampf auftretenden Banden zwingend machte; und daß endlich 4. die an diesen sogenannten KNa-Banden beobachteten numerischen Daten, sowohl was den Abstand zwischen den Teilbanden, als auch was die Feinstruktur dieser Teilbanden angeht, die Banden wirklich einem Molekül zuweist, das in seinen charakteristischen Eigenschaften (Bindungsenergie, Trägheitsmoment) gerade zwischen den hypothetischen K_2- und Na_2-Molekülen steht.

Seitdem die Banden der K_2 und der Na_2 eingehend analysiert und ihre Kantenfolgen durch quadratische Gleichungen vollständig dargestellt worden sind, ist es möglich, nach der zuerst von Franck angegebenen und neuerdings häufig verwandten Methode aus den „Bandenkonvergenz-Frequenzen" die Dissoziationsarbeiten zu berechnen. Hierauf soll am Schluß der vorliegenden Arbeit nochmals zurückgekommen werden. Immerhin wohnt dieser rein optischen Methode in Anbetracht der ziemlich weitgehenden, zu ihrer Anwendung nötigen Extrapolation der empirischen Bandengleichung ein beträchtlicher Grad von Unsicherheit inne und eine direktere Bestimmung der Dissoziationsarbeit mindestens für eines der hypothetischen zweiatomigen Alkalimoleküle schien wünschenswert, um so mehr, als zur Zeit, als diese Arbeit begonnen wurde, die Analyse der

---

von R. W. Wood und E. L. Kinsey [Phys. Rev. (2) **29**, 917, 1927] scheint die Realität dieser K-Na-Banden zweifelhaft zu machen, indem darauf hingewiesen wird, daß ein Bandensystem in der Umgebung der D-Linien bei Einstrahlung gelben Lichtes in der Fluoreszenz des Na-Dampfes nur bei Anwesenheit von etwa 6 mm N_2 oder H_2 zu beobachten sei, daß dagegen die Anwesenheit von K keinen Einfluß auf dieses Erscheinen habe. Das von Wood und Kinsey untersuchte Bandensystem ist aber — obwohl im gleichen Spektralgebiet liegend — keineswegs identisch mit den K-Na-Banden: diese treten auch in Absorption auf, bei monochromatischer Einstrahlung lassen sich Resonanzspektra in ihnen erregen; jenes dagegen fehlt in der Absorption, sein Auftreten wird erst durch Zusammenstöße erregter Moleküle mit Fremdmolekülen ermöglicht; es ist verständlich, daß diese Banden auch von Beutler, Bogdandy und Polanyi im Chemilumineszenzspektrum des Na bei verschiedenen Reaktionen gefunden wurden (Naturwissensch. **14**, 164, 1926), ebenso wie sie schon früher von Wood und Galt (Astrophys. Journ. **33**, 72, 1911) bei elektrischen Entladungen im Na-Dampf beschrieben worden sind. Sie sind weiterhin (worauf schon in der in Anm. 3 zitierten Arbeit hingewiesen wurde) nicht identisch mit den „roten" Banden des Na_2, die ihrerseits stets auch im Absorptionsspektrum auftreten und deren unterer Zustand also mit dem normalen unerregten Zustand der Moleküle zusammenfällt. Welcher Art von Übergängen man dagegen die orangegelben Na-Banden zuschreiben soll, ist nicht zu entscheiden, keinesfalls aber scheint es angängig, sie, wie das H. Schüler (ZS. f. Phys. **43**, 474, 1927) kürzlich getan hat, mit den „roten" Banden zu einem System mit gemeinsamem Endzustand zusammenzufassen.

Banden noch bei weitem nicht so weit gefördert war, wie es inzwischen geschehen ist[1].

Wegen der höheren Dampfdrucke bei relativ niedrigen Temperaturen wurde als Versuchsmaterial das Kalium gewählt; doch ist man auch hier auf ein relativ enges Temperaturintervall beschränkt: unter 240° ist der Dampfdruck der Moleküle zu klein, als daß noch sichere Messungen möglich wären, oberhalb 300° werden alle Gläser, auch Quarzglas, vom Dampf stark angegriffen; gewöhnliches Thüringer Glas wird dabei durch K kaum verfärbt, es wird aber aus dem Glas Na in relativ großen Quantitäten frei gemacht, so daß nach einiger Zeit das ursprünglich reine K in eine K-Na-Legierung verwandelt wird, was nicht nur sich optisch nachweisen läßt, sondern auch dadurch zutage tritt, daß das Metall nach dem Erkalten noch bei Zimmertemperatur flüssig bleibt, also mindestens 10 % Na enthalten muß. Am vorteilhaftesten fanden wir für K die Verwendung von „Verbrennungsglas", das sich zwar bei höheren Temperaturen schnell bräunt, wobei das Metall allmählich aufgebraucht wird, aber doch keine merkliche Verunreinigung des K verursacht. Unterhalb von 300° ist auch eine Verfärbung des Glases, selbst nach vielen Stunden, kaum zu beobachten.

Als Indikator für die Zahl der in einem Volumenelement enthaltenen K_2-Moleküle (c_2) wurde die Intensität der — bei konstant bleibender Energie des einfallenden weißen Lichtes — ausgesandten Fluoreszenzstrahlung benutzt. Drei mögliche Fehlerquellen können die hier angenommene Proportionalität beeinträchtigen: bei wachsendem Dampfdruck wird das aus der Mitte des Dampfraumes kommende Fluoreszenzlicht stärker reabsorbiert; das gleiche gilt für das erregende Primärlicht, ehe es bis zu der Stelle gelangt, von der das in den Photometerspalt einfallende Fluoreszenzlicht herkommt; und endlich kann die primär erregte Fluoreszenz durch Stöße zweiter Art geschwächt werden, was bei höheren Dampfdrucken auch wieder mehr ausmacht als bei geringen. Daß die beiden ersten Faktoren keine wesentliche Rolle spielen, konnte leicht festgestellt werden. Einerseits erscheint bei allen Drucken das durch ein gut definiertes paralleles Primärstrahlenbündel erregte fluoreszierende Dampfvolumen als scharf begrenzter Zylinder, andererseits ist längs der Achse dieses Zylinders eine Intensitätsabnahme nicht zu erkennen, und

[1] Die unmittelbare Anregung zu dieser Untersuchung stammt, worauf wir nicht unterlassen möchten hinzuweisen, von Herrn Polanyi, für den im Hinblick auf seine Beobachtungen über Chemilumineszenz die Frage nach der Bildungswärme von Alkalidoppelmolekülen ein besonderes Interesse besaß.

wenn man zur Photometrierung ein mehr oder weniger nahe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes gelegenes Volumenelement benutzt, macht das keinen Unterschied, der den mittleren Meßfehler merklich überstiege. Was schließlich auslöschende Stöße zweiter Art angeht, so glauben wir nicht, daß bei Drucken, die stets unter 0,5 mm Hg bleiben, diese von sehr großem Einfluß sein können; ein direktes Maß hierfür fehlt zwar, doch spricht der Umstand, daß die unter Vernachlässigung dieser Fehlerquelle nach zwei verschiedenen Methoden, bei denen sie im entgegengesetzten Sinne wirken müßte, gewonnenen Ergebnisse ziemlich gut übereinstimmen, wohl für die Richtigkeit dieser Meinung. Betont sei noch einmal, daß sowohl die Absorptionseffekte als die Stöße zweiter Art die durch die Fluoreszenzhelligkeit gemessene Zahl der K_2-Moleküle bei höheren Dampfdichten nun als relativ zu klein erscheinen lassen können.

Zur Bestimmung der Dissoziationswärme Q der Moleküle wurden zwei Methoden benutzt: entweder die Aufnahme der Dampfdruckkurve der Moleküle, d. h. Messung ihrer Konzentration c_2 als Funktion der Temperatur mit überschüssigem Metall als Bodenkörper; daraus wird die Verdampfungswärme λ_2 der Moleküle berechnet:

$$\lg_{10} p = \frac{1}{T} \cdot \frac{\lambda_2}{2{,}3\,R} + \text{const}, \quad \text{wo} \quad p = \alpha J T,$$

wenn J die Fluoreszenzhelligkeit und α ein Proportionalitätsfaktor. Also:

$$\frac{\lambda_2}{2{,}3\,.\,R} = \frac{d\,(\lg J + \lg T)}{d\,\frac{1}{T}}.$$

Die Dampfdruckkurve des (als einatomig angenommenen) Kaliumdampfes und somit die Verdampfungswärme λ_1 der Kaliumatome ist von verschiedenen Autoren gemessen worden; durch Kombination von λ_2 und λ_1 erhält man die Dissoziationswärme:

$$Q = 2\,\lambda_1 - \lambda_2.$$

Oder es erfolgt die direkte Bestimmung von Q aus der Abnahme der Molekülkonzentration bei konstantem Dampfdruck und wachsender Temperatur; hier gilt für die Konzentration der Atome

$$c_1 = \frac{\beta}{T} \text{ (bei konstantem Druck)},$$

für die der Moleküle

$$c_2 = \alpha J,$$

Gleichgewichtskonstante

$$k_2 = \frac{c_1^2}{c_2} = \frac{d \lg K_2}{d \frac{1}{T}} = \frac{d(\lg c_2 - 2 \lg c_1)}{d \frac{1}{T}} = \frac{d(\lg J + 2 \lg T)}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q}{2{,}3\,R}.$$

Das zu den Untersuchungen verwandte Kalium war durch vielfaches Umdestillieren im Hochvakuum gereinigt, wobei das Metall ebenfalls nur mit Verbrennungsglas in Berührung kam; zuletzt wurde es in Kugeln von 8 cm Durchmesser überdestilliert, die dann von der Pumpe abgeschmolzen wurden. Die für die erste Methode verwandte Versuchs-

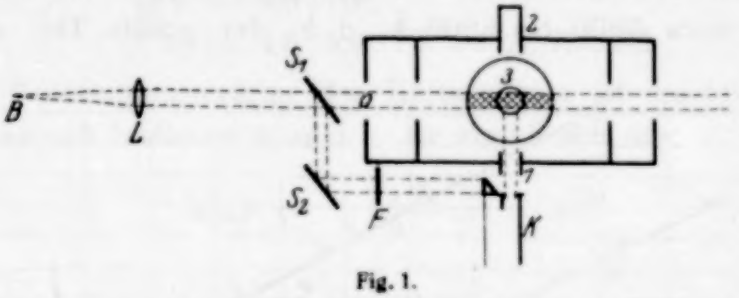


Fig. 1.

anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das Licht der Weule-Bogenlampe B wurde durch ein lichtstarkes Objektiv L als schwach konvergentes, scharf begrenztes Strahlenbündel durch das Eintrittsfenster O in den elektrisch heizbaren Ofen projiziert; der Ofen war, um Abkühlung von den Endflächen her auf ein Minimum zu reduzieren, durch Querwände mit durch Deckgläschen verschlossenen Fenstern in drei Kammern geteilt, in deren mittlerer sich die K-Kugel befand. In den Außenwänden dieser mittleren Ofenkammer sind drei kleine Öffnungen eingeschnitten, in die zylindrische Röhren eingesetzt waren (1, 2, 3 in Fig. 1): die eine für den Austritt des Fluoreszenzlichtes (hier diente die Röhre 1 als Blende, das etwa an den Kugelwänden reflektierte Licht fernzuhalten); die zweite, ihr diametral gegenüberstehend und an ihrem Ende geschlossen, als schwarzer Hintergrund bei der Beobachtung; die dritte, senkrecht zu den beiden anderen, für die Einführung eines Thermometers oder Thermoelements. Durch die Einbringung der Zwischenwände im Ofen wurde erreicht, daß die Temperatur beständig an der Stelle, wo das Thermometer bzw. das Thermoelement die Kugel berührte, am niedrigsten war, so daß das überschüssige metallische Kalium sich dort kondensierte; der in der Kugel herrschende Dampfdruck kann also als der der gemessenen Temperatur entsprechende Sättigungsdruck angesehen werden. Zur Temperaturmessung diente erst ein Hg-Thermometer mit Stickstoffüllung, später ein Cu-Konstantan-Thermoelement; die mit beiden erhaltenen Werte stimmen

innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Das durch 1 austretende Fluoreszenzlicht fiel direkt auf den einen Spalt eines unmittelbar vor dem Ofen stehenden König-Martensschen Spektralphotometers (K). Im Strahlengang des Primärlichtes, um 45° gegen ihn geneigt, dicht vor dem Fenster O, befand sich eine vertikale, durchsichtige Glasplatte S_1; das an ihr reflektierte Licht beleuchtete eine Mattglasscheibe S_2, die als Vergleichslichtquelle diente; das Vergleichslicht, meist noch durch ein geeignetes Lichtfilter F geschwächt, wurde durch ein totalreflektierendes Prisma in dem zweiten Spalt des Photometers gespiegelt.

Die Spalte des Photometers waren ziemlich breit, so daß ein Spektralgebiet von etwa 5800 bis 6800 Å, d. h. der größte Teil der roten

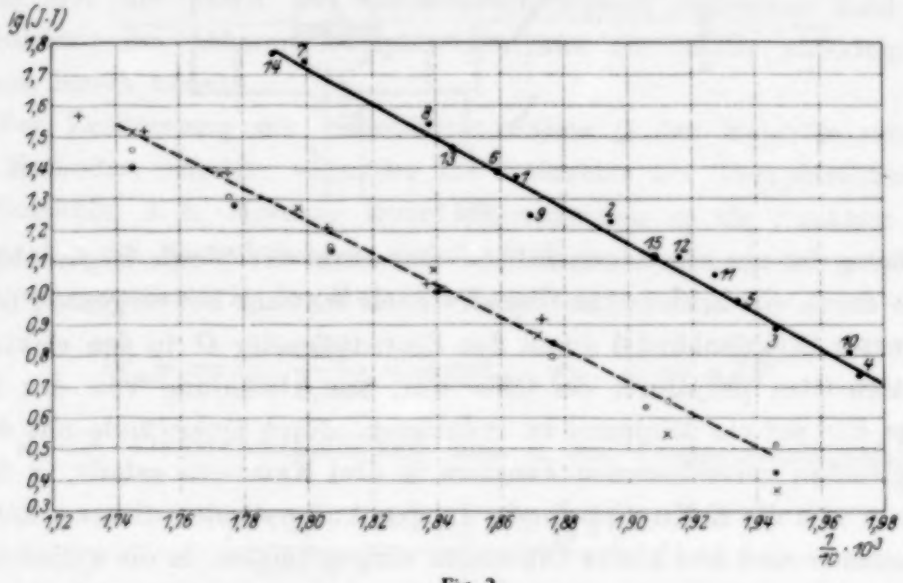


Fig. 2.

K_2-Banden zur Beobachtung kam; solange der Ofen nicht geheizt war, blieb die eine Hälfte des Gesichtsfeldes vollkommen dunkel, d. h. eine Korrektion wegen gestreuten Primärlichtes war nicht nötig. Das Fluoreszenzlicht wurde zwischen 230 und 240° wahrnehmbar, die Meßreihen wurden meist bei 240° begonnen und bis etwa 310° fortgesetzt; am Schluß einer solchen Reihe war aber das Glas schon immer merklich gebräunt, so daß die letzten Werte dadurch verfälscht sein konnten; zuletzt wurde daher noch besonders sorgsam eine Beobachtungsreihe durchgeführt, bei der die Temperatur von 280° nicht überschritten wurde, und während deren die Temperaturen an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen immer wieder aufwärts und abwärts durchlaufen wurden. Die Resultate dieser Beobachtungsreihe sind in Fig. 2 (ausgezogene Kurve I) eingezeichnet (die Zahlen geben die zeitliche Folge der einzelnen Meßpunkte); die

gestrichelte Kurve II gibt die Zusammenstellung von vier weiteren Beobachtungsreihen, die jedesmal an einer neuen Kugel gewonnen waren, die am Schluß der Beobachtung wegen starker Verfärbung des Glases unbrauchbar geworden war: man sieht, wie die Kurve II im unteren Teile mit I sehr gut parallel verläuft, während die letzten Punkte (bei den höchsten Temperaturen) zu tief liegen — ob nur wegen der Verfärbung des Glases oder weil hier auch die besprochenen Fehlerquellen größere Bedeutung gewinnen, bleibe dahingestellt. Aus der Neigung der Kurven I und II ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \psi = 5{,}6 \cdot 10^3,$$
$$\lambda_2 = 4{,}6 \cdot 5{,}6 \cdot 10^3 = 25\,700 \text{ cal}.$$

Die Verdampfungswärme der Kaliumatome ist zuletzt von Fiock und Rodebush bestimmt worden[1]; sie ergibt sich aus:

$$\lg_{10} p = -4433 \frac{1}{T} + 7{,}183$$

zu rund

$$\lambda_1 = 20\,100 \text{ cal};$$

hieraus erhält man die Dissoziationswärme

$$Q = 2\lambda_1 - \lambda_2 = 40\,200 - 25\,700 = 14\,500 \text{ cal}.$$

Zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit nach der zweiten Methode bliebe in der Hauptsache die Versuchsanordnung der Fig. 1 unverändert; das mit K beschickte Kugelrohr hatte nun aber die in Fig. 3 skizzierte Form: das von oben in die Kugel eingeschmolzene, an seinem unteren Ende geschlossene Röhrchen R_1 gestattete es, mit dem Thermoelement die Temperatur T_1 dicht an der Stelle zu messen, an der die Fluoreszenz beobachtet wurde; ein längeres Ansatzrohr reichte aus dem Innern des Ofens ein Stück heraus und konnte durch einen zweiten Ofen seinerseits auf eine bestimmte Temperatur T_2 geheizt werden, deren Messung mit Hilfe eines zweiten Thermoelementes erfolgte. Da T_2 immer kleiner als T_1 gehalten wurde, so war der metallische Bodenkörper K stets im Ansatzrohr kondensiert und der im Beobachtungsraum herrschende Dampf-

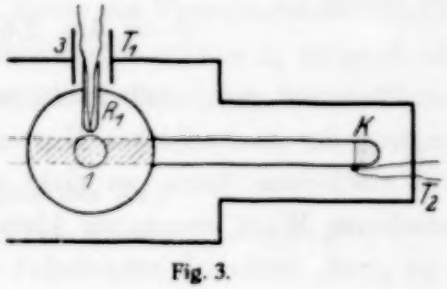


Fig. 3.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2522, 1926. Nach den Angaben dieser Autoren besitzt in dem Temperaturintervall zwischen 250 und 600° die Verdampfungswärme λ_1 keine merkliche Temperaturabhängigkeit.

druck wurde durch die Größe von T_2 bestimmt; bezüglich der günstigen Temperaturintervalle gilt das Vorhergesagte, aber noch mit der Einschränkung, daß T_2 nicht allzu niedrig gewählt werden durfte, um die Meßgenauigkeit durch zu geringe Intensität nicht zu beeinträchtigen; die T_2 wurden in der Regel zwischen 250 und 270° gehalten, T_1 zwischen 275 und 320° variiert; auch nach dieser Methode wurde eine größere Zahl gut übereinstimmender Meßreihen durchgeführt, von denen eine in Fig. 4, I vollständig wiedergegeben ist, drei andere sind wieder zu einer

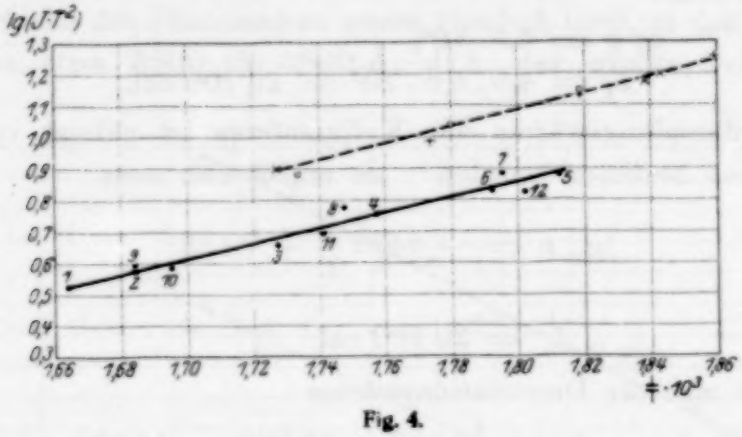


Fig. 4.

Kurve zusammengefaßt: die Übereinstimmung ist, obwohl die Temperatur T_2 für jede Kurve einen anderen Wert besaß, befriedigend.

Aus der Neigung der Geraden berechnet sich $\operatorname{tg}\varphi = 2{,}61 \cdot 10^3$ und somit

$$Q = 4{,}6 \cdot 2{,}61 \cdot 10^3 = 12\,100 \text{ cal.}$$

Bedenkt man, daß in Anbetracht der erwähnten Fehlerquellen die Neigung der beobachteten Kurven in Fig. 2 sowie in Fig. 4 nur zu wenig steil erscheinen kann, so sieht man, daß der nach der ersten Methode berechnete Wert von λ_1 zu klein, d. h. der daraus abgeleitete Wert von Q zu groß, während umgekehrt der nach der zweiten Methode erhaltene Wert von Q zu klein ausfallen kann. So erhält man für die Dissoziationswärme der K_2-Moleküle einen Wert, der zwischen 12000 und 14500 cal (5,2 und 6,3 Volt) liegen dürfte.

Die ganzen hier mitgeteilten Überlegungen sind basiert auf der Voraussetzung, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt der Form $K + K \rightleftarrows K_2$; ist das der Fall, dann muß bei Variation des Druckes bei konstanter Temperatur die weitere Beziehung gelten:

$$\alpha J_2 = c_2 = \text{const} \cdot p^2;$$

zur Prüfung dieser Gleichung bedarf es jedoch keiner neuen Messungen, sie ist durch die Übereinstimmung der aus der ersten und der zweiten Methode erhaltenen Resultate bereits gewonnen, da ja in die erste Methode die Konstante der Dampfdruckkurve für den einatomigen Dampf eingeht; will man die letztere umgekehrt aus unseren Beobachtungen errechnen, so erhält man

$$\frac{(5{,}6 + 2{,}6)\,10^3}{2} = 4{,}1 \,.\, 10^3$$

statt des von Fiock und Rodebush angegebenen Wertes von 4,433 $.\, 10^3$, also mit einer Abweichung von etwa 8 %.

Aus der eben von Fredrickson, Watson und Rinker[1] veröffentlichten Formel für die Absorptionsbanden des K_2:

$$\nu = 15\,368{,}63 + (74{,}46\,n' - 0{,}21\,n'^2) - (91{,}94\,n'' - 0{,}39\,n''^2),$$

läßt sich die Dissoziationsarbeit berechnen, wenn man aus dem letzten Klammerausdruck die Konvergenzstelle des Energieniveaus des unerregten Moleküls bestimmt; man erhält so gemäß der Gleichung

$$\frac{a''^2}{4\,b''} = \frac{91{,}94^2}{4 \,.\, 0{,}39} = 5410\,\mathrm{cm}^{-1}$$

die Dissoziationsarbeit zu:

$$Q = 0{,}68 \text{ Volt}^2.$$

Daß die bei Anwendung dieser Gleichung notwendige Extrapolation eventuell beträchtlich zu große Werte von Q vortäuschen kann, wurde schon erwähnt[3]. Andererseits läßt sich kaum ein Versuchsfehler denken, der den nach unserer ersten Methode bestimmten Wert von λ_2 zu groß, also den daraus abgeleiteten Wert von Q zu klein erscheinen lassen könnte.

---

[1] Phys. Rev. (2) **29**, 917, 1927.

[2] Analog erhält man aus der Bandenformel des Na_2:

$$\nu = 20\,301{,}62 + (123{,}84\,n' - 0{,}79\,n'^2) - (157{,}57\,n'' - 0{,}57\,n''^2)$$

die Dissoziationswärme des Na_2:

$$Q = \frac{157{,}57^2}{4 \,.\, 0{,}57} = 10\,850\,\mathrm{cm}^{-1} = 1{,}34 \text{ Volt.}$$

Auch dieser Wert dürfte vermutlich zu hoch liegen, andererseits liegt der von Schüler geschätzte Wert (vgl. Anm. 4, S. 643) von 0,29 Volt sicher weit unter dem richtigen Dissoziationspotential. Es scheint ja auch sehr zweifelhaft, ob die Banden, aus deren „Konvergenzstelle" er sein Resultat erhielt, überhaupt zu einem System gehören, und selbst wenn man dies zugeben wollte, ist in der von ihm verwandten Bandenfolge (Tabelle 2 der zitierten Arbeit) von einem regelmäßigen Gang der $\Delta\nu$ nichts zu erkennen.

[3] Auch bezieht sich dieser Wert der Bildungswärme bekanntlich auf die Temperatur $T = 0$, unsere Messungen dagegen auf $T \sim 550^0$ abs.

Wir möchten daher als wahrscheinlichsten Wert für die Dissoziationswärme der K_2-Moleküle angeben:

$$Q = 14\,000 \text{ cal/mol}$$
$$= 0{,}61 \quad \text{Volt.}$$

Trotz dieses relativ hohen Wertes der Dissoziationsarbeit ist doch die Konzentration der Moleküle im Dampf bei allen für normale Meßzwecke in Betracht kommenden Temperaturen so klein, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. So berechnet sich für 277° ($T = 550°$ abs.) das Verhältnis

$$\frac{c_2}{c_1} = \text{etwa } 3 \cdot 10^{-3}$$

und für 727° (1000° abs.: der Siedepunkt des K liegt bei 1038° abs.)

$$\frac{c_2}{c_1} = \text{etwa } 2 \cdot 10^{-2}.$$

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsverhältnis für Dubletts mit größeren Frequenzdifferenzen.

Von **L. S. Ornstein**, Frl. **M. Coelingh** und Frl. **J. G. Eymers** in Utrecht.

(Eingegangen am 13. Juli 1927.)

Es wird gezeigt, daß für *ps*- und *pd*-Dubletts die Summenregel gilt, wenn die gefundenen Intensitäten durch die vierte Potenz der Emissionsfrequenz dividiert werden.

Wie Ornstein und Burger schon in ihrer Arbeit über erweiterte Multipletts[1] bemerkt haben, wird die Summenregel einer Korrektion bedürfen, wenn sie auf Multipletts angewandt wird, wo eine relativ große Differenz der Terme vorhanden ist. Es liegt nahe, für einen derartigen Fall zu versuchen, ob der Ausdruck J/ν^4, wo J die Intensität der Linien und ν die ausgesandte Frequenz ist, der Summenregel genügt, wie es nach den älteren korrespondenzmäßigen Betrachtungen zu erwarten wäre. Um diese Auffassung zu prüfen, sind einige *ps*- und *pd*-Dubletts im Bariumfunkenspektrum untersucht worden. Für die betreffenden Linien war eine geringe Selbstabsorption zu erwarten, da die Endniveaus weder Grundterme noch metastabile Niveaus darstellen. Die Messung geschah mit einem großen Hilgerschen Quarzspektrographen nach den üblichen Methoden des Utrechter Instituts.

Untersucht wurden die Linien *ps* 4900—4525, 2771—2647 und die zusammengesetzten Dubletts 4166–4131–3892 und 2641–2635–2528.

Die Messung des ersten *ps*-Dubletts macht einige Schwierigkeiten, da es zu den erwähnten Funkenlinien benachbarte Bogenlinien 4523 und 4903 gibt. Die für diesen Fall angegebenen Intensitäten sind in der Weise erhalten, daß mit Hilfe der Schwärzungsskale und der Photometerkurven der Intensitätsverlauf der Kombinationen (4900—4903) und (4225—4223) bestimmt wurde. Dann wurde probeweise die erhaltene Kurve analysiert, durch Spiegelung derjenigen Seiten der Linien, wo keine Störung auftritt, und dieser Prozeß wurde konvergent fortgesetzt. Als Kriterium der Richtigkeit wurde die Übereinstimmung der Form der Bogenlinien mit derjenigen Form, die für den Spektralapparat bei der gebrauchten Spaltweite zu erwarten war, gewählt[2].

---

[1] L. S. Ornstein und H. C. Burger, Die Einheit vom Singulett- und Triplettsystem und ihre Interkombinationen. ZS. f. Phys. **40**, 403, 1926.

[2] L. S. Ornstein und M. Minnaert, Die Intensitätsverteilung in Aufnahmen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf photometrische Messungen. ZS. f. Phys. **43**, 404, 1927.

Für das Multiplett wurde durch eine Reihe unabhängiger Messungen für das Verhältnis $p_1 s / p_2 s$ gefunden:

62 : 100 69,5 : 100 67,1 : 100 69,5 : 100 74,7 : 100,

also im Mittel **100 : 68,5.**

Das Verhältnis der ν^4-Korrektion ist für diesen Fall 0,73 : 1. Die durch ν^4 dividierten Intensitäten verhalten sich also wie 100 : 50, während nach der Summenregel 100 : 50 zu erwarten ist. Für das zweite Multiplett der ps-Serie (2771—2647) fanden wir

61,8 : 100 und 58,5 : 100,

im Mittel

60,1 : 100.

Der Reduktionsfaktor ist hier 0,83 : 1, das Resultat also

49,1 : 100.

Für das pd-Multiplett fanden wir

10,6 : 65 : 100
13,2 : 67,5 : 100
12,4 : 69 : 100
10,4 : 73,5 : 100
Im Mittel **11,6 : 60,7 : 100.**

Die Reduktionsfaktoren sind

1,02 : 0,79 : 1.

Die reduzierten Intensitäten sind also

11,8 : 54,2 : 100.

Nach der Summenregel war zu erwarten[1]:

11,1 : 55,5 : 100.

Für das pd-Dublett 2642, 2528, 2634 wurde nach Reduktion gefunden 11,4 : 58 : 100.

Die Messung des zweiten dieser Multipletts ist weniger genau, da Linien von Verunreinigungen stören. Zusammenfassend können wir bemerken, daß bei den vorkommenden Intervallen die ν^4-Formel innerhalb der Meßgenauigkeit die richtige Reduktion der Intensitäten ergibt, wenn die Summenregel gelten soll. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß für größere Frequenzdifferenzen Abweichungen auftreten; bei Thallium sind derartige Abweichungen sehr wahrscheinlich, wie aus Messungen von Ornstein und Burger folgt, die später publiziert werden.

Utrecht, 11. Juli 1927.

[1] L. S. Ornstein und M. Minnaert, l. c.

Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz in der radioaktiven Strahlung. (Messungen an Polonium.)

Von **Walther Kutzner** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1927.)

Es wird gezeigt, daß die von Lawson (Rückstoßerscheinungen) und Bothe (zu geringes Auflösungsvermögen der Zählapparatur) gegen eine frühere Arbeit des Verfassers erhobenen Einwände nicht zutreffend sind. Das frühere Resultat einer um so schlechteren Übereinstimmung zwischen Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment, je flächenstärker das untersuchte Präparat ist, bestätigt sich. Der Grund hierfür ist aber zurzeit noch nicht anzugeben.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, daß das für die Aussendung von α-Teilchen zuerst von Bateman[2], später auch von L. v. Bortkiewicz[3] u. a. abgeleitete Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$w(x) = \frac{m^x e^{-m}}{x!} \quad \text{(sog. Batemansches Gesetz)} \tag{1}$$

[$w(x)$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß in einem Zeitintervall von gegebener Länge α-Teilchen auftreten; m ist der sich aus dem Experiment ergebende Mittelwert gleich L/s, wenn L die gesamte zur Zählung gelangte Teilchenzahl und s die Anzahl der Zeitabschnitte ist, und x die Zahlen $0, 1, 2, 3, \ldots$]

für die radioaktive Strahlung des Poloniums nicht immer mit dem Experiment übereinstimmt. Es ergaben sich vielmehr Abweichungen von dem Gesetz, die um so größer waren, je stärker die Präparate pro Flächeneinheit waren. Die relativen Flächenstärken verhielten sich damals bei einer Versuchsreihe ungefähr wie $100 : 14{,}8 : 8{,}9 : 2{,}5$, wenn man die Aktivität des an Fläche kleinsten Präparats gleich 100 setzte. Die Abweichungen von dem Gesetz selbst zeigen eine unternormale Dispersion. Dies äußert sich dadurch, daß der sogenannte Dispersionskoeffizient

$$Q^2 = \frac{\sum_0^\infty l_x x^2}{L} - m \tag{2}$$

(l_x gibt die Zahl der Zeitintervalle an, in denen $x = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Teilchen auftreten)

[1] W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 281, 1924.

[2] H. Bateman, Phil. Mag. (6) **20**, 698—707, 1910.

[3] L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. Berlin 1913.

kleiner als 1 ist. Es läge daher der Schluß nahe, daß die Strahlung des Poloniums bei Präparaten mit großer Flächenaktivität nicht den Charakter eines rein zufälligen Vorganges habe. Diesen Schluß jedoch aus den damals angestellten Versuchen zu ziehen, ist nach Kohlrausch[1] nicht möglich, da immer mit einem willkürlich abgeblendeten Bündel gearbeitet wurde, während das oben erwähnte Gesetz nur für die Gesamtstrahlung gilt[2].

Zur Erklärung der damals von mir gefundenen Abweichungen wurde von Lawson[3] herangezogen, daß der Grund möglicherweise darin zu suchen sei, daß die Präparate nicht bedeckt waren und somit den Rückstoßerscheinungen unterlagen. Andererseits wurde von Bothe[4] eingewandt, daß das Auflösungsvermögen der Versuchsanordnung überschritten sei. Nun war offenbar, wie aus den Versuchen von Bothe und Geiger[5] hervorgeht, die gezeigt haben, daß die Zählkammer bisweilen Verzögerungszeiten bis zu $^1/_{100}$ Sek. zeigt, so daß unter Umständen zwei α-Teilchen, die sich in Abständen von $^1/_{100}$ Sek. und weniger folgen, nicht immer getrennt zur Zählung gebracht werden, bei den früheren Versuchen das Auflösungsvermögen der Aufnahmeapparatur zu hoch eingeschätzt. Es wurde damals mit relativ hohen mittleren Teilchenzahlen pro Sekunde (etwa 10 bis 30) und verhältnismäßig kurzer Beobachtungsdauer ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) gearbeitet. Aus einem Überschreiten des Auflösungsvermögens, d. h. einer unvollständigen Registrierung der α-Teilchen ist eine unternormale Dispersion erklärbar. Denn tatsächlich kann bei entsprechender Einordnung der fehlenden Teilchen in das beobachtete Zahlenmaterial eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herbeigeführt werden[6] (siehe auch weiter unten). Es ist aber hierbei zu berücksichtigen, ob nicht andere Gründe gegen die Vornahme einer derartigen Korrektur sprechen.

Zur Klärung der Frage, wieweit die beiden erwähnten Einwände zur Erklärung der früher gefundenen unternormalen Dispersion herangezogen werden können, habe ich eine Reihe von Messungen gemacht, bei denen die möglichen Fehlerursachen der früheren Messungen vermieden wurden. Bei bezüglich der Flächenaktivität verschiedenen Präparaten

---

[1] K. W. F. Kohlrausch, Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. Berlin 1926.

[2] Versuche zur Auszählung der Gesamtstrahlung eines Präparats sind in Vorbereitung.

[3] R. W. Lawson, Nature **114**, 121, 1924.

[4] W. Bothe, Handb. d. Phys. XXII, 201. 1926.

[5] W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

[6] L. v. Bortkiewicz, S. 44 ff.

sind die jetzt vorliegenden Zählungen mit geringer mittlerer Teilchenzahl (nahezu 1 pro Sek.) über eine große Anzahl von Einzelbeobachtungen angestellt. Die Präparate waren außerdem stets mit einer dünnen Al-Folie bedeckt. Aus den Messungen geht daher das Nichtzutreffen des ersten Einwandes (Lawson) ohne weiteres mit Sicherheit, das des zweiten Einwandes (Bothe) mit sehr großer Wahrscheinlichkeit hervor. Denn, um das Resultat gleich vorweg zu nehmen, auch diese letzten Messungen, gegen die die erwähnten Einwände nicht zutreffen können, zeigen dasselbe Ergebnis, wie die früher angestellten Experimente.

Wenn nun auch, wie schon erwähnt, aus diesen letzten Aufnahmen, da auch sie mit abgeblendeten Bündeln gemacht sind, sich grundsätzlich

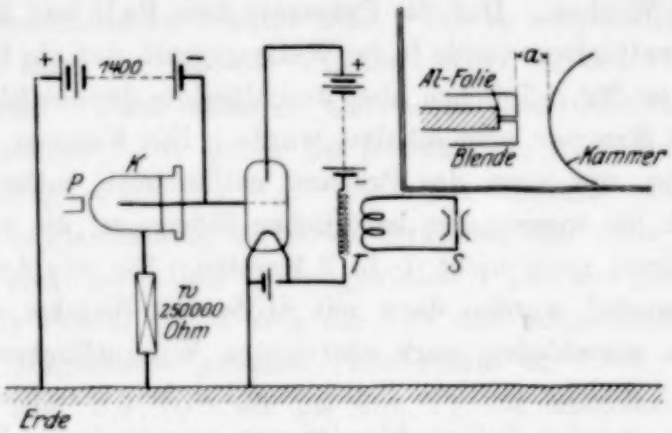


Fig. 1.
P Präparat, *K* Zählkammer, *w* induktionsfreier Widerstand, *T* Transformator, *S* Saitengalvanometer.

kein Schluß auf die Zufälligkeit oder Nichtzufälligkeit der Strahlung selbst ziehen läßt, so dürften sie doch nicht ganz ohne Interesse sein.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war im Prinzip dieselbe wie früher — Geigersche Zählkammer, Verstärkung, registrierendes Saitengalvanometer. — Sie geht aus Fig. 1 hervor.

Im Gegensatz zu der bei den früheren Versuchen benutzten Schaltung war bei den hier beschriebenen Experimenten die Spannung (−1400 Volt), die einer Hochspannungsbatterie kleiner Akkumulatoren entnommen wurde und bedeutend unter der Spannung selbständiger Entladungen lag, an die Spitze der Geigerschen Zählkammer gelegt. Für das Arbeiten der Zählkammer ist dieses völlig gleichgültig. Es bietet nur den Vorteil, daß man ungehinderter in der Nähe der Kammer hantieren kann. Die Wandung der Kammer lag an dem Gitter einer Telefunkenröhre RE 97 und war gleichzeitig über einen induktionsfreien Widerstand *w* von 250000 Ohm geerdet. Angestrebt wurde nämlich, mit dem Widerstand

soweit wie angängig herunterzugehen, um möglichst momentan die auf das Gitter geflossenen Ladungen wieder zu entfernen. Eine Grenze war in dieser Beziehung leider dadurch gesetzt, daß die Ausschläge des registrierenden Saitengalvanometers mit abnehmendem Widerstand w auch kleiner wurden und dadurch die Auswertung der Streifen unsicherer machten. Mehrfache Verstärkung kommt nicht in Frage, wenn man auf völlige Störungsfreiheit der Aufnahmen bedacht ist.

Präparate. Das zur Untersuchung gelangte Polonium war in der üblichen Weise aus einer salzsauren Polonium enthaltenen $BiCl_3$-Lösung auf polierten Wismutflächen niedergeschlagen. Zwischen der Herstellung der Lösung und der der aktivierten Wismutflächen aus der Lösung lagen drei bis vier Wochen. Daß die Präparate kein RaD und RaE in merklicher Menge enthielten, wurde in der Weise geprüft, daß ein für α-Teilchen undurchlässiges, für β-Teilchen aber durchlässiges dünnes Blech zwischen Präparat und Kammer eingeschaltet wurde. Die Kammer verhielt sich dann genau so, wie wenn das Präparat vollkommen entfernt war. Sie gab nur noch die sogenannten natürlichen Störungen, die äußerst gering waren, im Mittel noch nicht 1 in 2 Minuten. Die zur Auszählung gelangten Präparate[1] wurden dann mit Hilfe von Blenden aus größeren mit Polonium verschieden stark aktivierten Wismutflächen hergestellt. Um möglichst gleiche mittlere Teilchenzahlen bei verschiedener Stärke zu bekommen, wurden Zylinderblenden von verschiedenen Durchmessern benutzt. Da bei der Ausfällung des Poloniums jedesmal eine Wismutfläche von 3 mm Durchmesser verschieden stark aktiviert wurde, so kann man wohl annehmen, daß die aus diesen Flächen ausgeblendeten kleinen Stücke ziemlich gleichmäßig mit Polonium bedeckt waren[2]. Die Blenden waren so dimensioniert, daß die Öffnung des in die Kammer eintretenden Strahlenbündels stets dieselbe war. Die Dimensionen gibt Tabelle 1. Der Abstand der vorderen Fläche der Zylinderblende von der Kammerwandung (siehe a in Fig. 1) war ungefähr so bemessen, daß auch die Durchstoßfläche durch die die Kammer vorn abschließende Al-Folie nahezu gleich groß war. Der Durchmesser dieser Durchstoßfläche betrug demnach etwa 0,6 mm, und die Öffnung des Strahlenbündels war etwa 5°. Strahlen, die in diesem Bereich zentral zur Spitze in die Geigersche

[1] Unter Präparat verstehe ich im folgenden die mit Polonium aktivierte Wismutfläche in Kombination mit der vorgesetzten Blende.

[2] Darauf, daß diese Gleichmäßigkeit in der Verteilung bei der Abscheidung von Polonium auf größeren Flächen nicht anzunehmen ist, habe ich schon früher hingewiesen.

Tabelle 1.

Präparat	Durchmesser der Blende mm	Länge der Blende mm	Abstand der vorderen Fläche der Blende von der Kammerwand mm	Relative Flächenstärke des Präparats	Mittlere Teilchenzahl pro Sekunde
I	0,5	5	etwa 1	1	0,9480
II	0,2	2	„ 4	4	0,9377
III	0,1	1	„ 5	25	1,0181

Zählkammer eintreten, werden mit größter Wahrscheinlichkeit alle gezählt[1]. Die aktivierten Wismutflächen waren stets bedeckt mit lochfreier Al-Folie, wie sie zu Lenardfenstern benutzt wird. Die so hergestellten Präparate unterschieden sich, wie aus der Tabelle 1 folgt, in den Flächenstärken recht bedeutend. Diese standen nahezu in dem relativen Verhältnis 1 : 4 : 25 zueinander. Die Menge des jedesmal zur Auszählung gelangten Poloniums betrug $\sim 0{,}9 \cdot 10^{-11}$ g. Unter der Annahme einer nach allen Richtungen hin gleichmäßig verteilten Strahlung und unter Berücksichtigung, daß in stets demselben Öffnungswinkel 1 Teilchen pro Sekunde im Mittel gezählt wurde, ergibt sich die von den ausgeblendeten Stücken pro Sekunde ausgesandte gesamte Teilchenzahl zu 1600. Dies ergibt dann, wenn man $3{,}5 \cdot 10^{10}$ als die von 1 g Ra ausgesandte Zahl von α-Teilchen pro Sekunde und als 1 g Ra äquivalent $1{,}99 \cdot 10^{-4}$ g Polonium zugrunde legt, den obigen Wert.

Die Aufnahmen und ihre Auswertung. Gleichzeitig mit der Registrierung der α-Teilchen wurde mittels eines zweiten Saitengalvanometers auf demselben Streifen eine Zeitmarke aufgenommen. Als Zeitmarken wurden bei den in Frage stehenden Versuchen $^1/_{50}$ Sek. gewählt, die von einer elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel geliefert wurden. Die einzelnen Zeitmarken stellten sich dar als sehr scharfe Zacken. Irgend eine Inkonstanz im Betrieb der Stimmgabel hat sich akustisch nicht feststellen lassen. Da die Länge einer Zeitmarke bei der ersten Aufnahme etwa 1,5 mm, bei der letzten Aufnahme etwa 2,5 mm betrug[2], so konnten noch Zeitunterschiede zwischen zwei α-Teilchen bis auf $^1/_{500}$ Sekunde mit Sicherheit festgestellt werden. Die Aufnahmen erstreckten sich bei der

[1] W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924.

[2] Die verschiedene Länge der Zeitmarken bei den einzelnen Aufnahmen hat ihren Grund in der verschiedenen Laufgeschwindigkeit des Registrierstreifens. Auch innerhalb einer Aufnahme war die Länge der Zeitmarken aus demselben Grunde nicht stets dieselbe.

ersten Aufnahme über etwa $3^1/_4$ Stunden, bei der zweiten über etwa $2^3/_4$ und bei der dritten über etwa $2^1/_4$ Stunden. Eine Korrektur an der Zahl der α-Teilchen aus diesem Grunde anzubringen, erübrigt sich daher, da Polonium zeitlich in dieser Zeit als konstant anzusehen ist.

Die Aufnahmen wurden in doppelter Weise ausgewertet und statistisch verarbeitet. Erstens wurden wie früher bei gegebenem Zeitabschnitt die Besetzungen der einzelnen Zeitabschnitte mit α-Teilchen untersucht (Bateman), und zweitens wurden die Zeitabstände, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Teilchen liegen, betrachtet (Marsden und Baratt).

Zur Auswertung wurden $^1/_5$ Sekunden zugrunde gelegt. Es wurden daher auf den Streifen zunächst immer zehn $^1/_{50}$-Sekundenmarken abgezählt. Alsdann wurde quer zum Streifen bei der Einsatzstelle eines jeden Teilchens ein feiner Strich gezogen. So war es möglich, die Länge des Zeitabstandes zwischen zwei aufeinanderfolgenden Teilchen auf Bruchteile von $^1/_{50}$ Sekunden genau festzustellen. Den Genauigkeitsgrad kann man beurteilen aus dem Vergleich der Zahlenreihen bei der Messung II, die zweimal unabhängig voneinander auf diese Weise nach Zeitabständen ausgezählt wurde [siehe Tabelle 16, *a* (1, 2) am Schlusse der Arbeit]. Die Reihen weichen nur ganz belanglos voneinander ab. Die Auswertung nach Besetzungen geschah zunächst ebenfalls unter Zugrundelegung von $^1/_5$ Sek. Hier ergab sich natürlich eine gewisse Unsicherheit, da es häufiger vorkam, daß ein Teilchen mit einer Zeitmarke zusammenfiel und es daher zweifelhaft war, ob das Teilchen in den ersten oder in den nächstfolgenden Abschnitt gehöre. Aber dieser unvermeidliche Fehler in der Auswertung mußte sich herausheben, wenn man die Länge des zugrundegelegten Zeitabschnitts vergrößerte. Daher wurden alle Aufnahmen auch noch unter Zugrundelegung von $^6/_5$, $^{12}/_5$ und $^{36}/_5$ Sek. ausgezählt[1]. In der Tat sieht man aber aus dem Vergleich der Q^2-Werte (siehe Tabelle 3), daß selbst die Fehler, die sich bei Zugrundelegung von $^1/_5$ Sek. unausbleiblich ergeben mußten, nur sehr gering sein können. Sie treten eigentlich nur bei der ersten Messung etwas in Erscheinung. (Q^2 bei $^1/_5$ Sek. $= 0{,}9730$ gegen nahezu 1 bei den anderen Auswertungen.)

Ergebnisse. Das Resultat der statistischen Verarbeitung des gewonnenen Zahlenmaterials (siehe Tabellen 12 bis 14 am Schlusse der Arbeit) entsprechend der Batemanschen Formel zeigt die Zusammenstellung in Tabelle 2.

[1] Die Wahl von $^6/_5$, $^{12}/_5$ und $^{36}/_5$ Sek. als Zeitabschnitte hat lediglich äußere Gründe.

Jede Aufnahme I bis III ist in fünf nahezu gleiche Unterabteilungen a bis e geteilt, während f[1] die gesamte Messung als Ganzes darstellt. Ferner bedeuten in der Tabelle 2

L die gezählte Teilchenzahl,

s die Anzahl der Zeitabschnitte,

m den Mittelwert $= L/s$,

Q^2 den Dispersionskoeffizienten, berechnet aus

$$Q^2 = \frac{\sum_0^\infty {}_x\, l_x\, x^2}{L} - m,$$

$M(Q^2)$ den maßgebenden mittleren Fehler dieser Größe, der sich darstellt als

$$M(Q^2) = \sqrt{\frac{2m+1}{m}}.$$

Bei der Betrachtung der Tabelle 2 fällt folgendes sofort klar auf:

Tabelle 2.

Messung		L	s	m	Q^2	$M(Q^2)$	Q^2-1
I ($^1/_5$)	a	1571	8172	0,1922	0,9822	0,0297	– 0,0178
	b	1490	8172	0,1823	0,9908	0,0303	– 0,0092
	c	1552	8172	0,1899	0,9802	0,0298	– 0,0198
	d	1537	8172	0,1881	0,9628	0,0299	– 0,0372
	e	1611	8244	0,1954	0,9498	0,0294	– 0,0502
	f	7761	40 932	0,1896	**0,9730**	0,0133	**– 0,0270**
II ($^1/_5$)	a	1453	7344	0,1978	0,9784	0,0310	– 0,0216
	b	1351	7344	0,1839	0,9538	0,0316	– 0,0462
	c	1386	7344	0,1887	0,9469	0,0316	– 0,0531
	d	1314	7344	0,1789	0,9474	0,0321	– 0,0526
	e	1403	7452	0,1883	0,9614	0,0316	– 0,0386
	f	6907	36 828	0,1875	**0,9581**	0,0141	**– 0,0419**
III ($^1/_5$)	a	1185	5796	0,2044	0,9323	0,0345	– 0,0677
	b	1193	5796	0,2058	0,9384	0,0344	– 0,0616
	c	1187	5796	0,2048	0,9317	0,0345	– 0,0683
	d	1150	5796	0,1984	0,9407	0,0349	– 0,0593
	e	1208	5904	0,2046	0,9179	0,0342	– 0,0821
	f	5923	29 088	0,2036	**0,9321**	0,0154	**– 0,0679**

[1] Die Zahlen unter f sind nicht aus den Zahlen a bis e gemittelt worden, sondern für sich aus den ursprünglichen Besetzungen berechnet. Sie weichen daher bisweilen in der letzten Dezimale von den Mittelwerten der Zahlen a bis e etwas ab, da jede Zahl nach der vierten Dezimale abgebrochen wurde. Der Rechnung liegen fünfstellige Logarithmen zugrunde.

Messung		L	s	m	Q^2	$M(Q^2)$	Q^2-1
I ($^6/_5$)	a	1571	1362	1,1535	1,0139	0,0459	+ 0,0139
	b	1490	1362	1,0940	0,9879	0,0462	− 0,0121
	c	1552	1362	1,1395	1,0628	0,0460	+ 0,0628
	d	1537	1362	1,1284	0,9585	0,0460	− 0,0315
	e	1611	1374	1,1725	0,9522	0,0456	− 0,0478
	f	7761	6822	1,1376	**0,9976**	0,0205	**− 0,0024**
II ($^6/_5$)	a	1453	1224	1,1871	0,9553	0,0482	− 0,0447
	b	1351	1224	1,1038	0,9620	0,0487	− 0,0380
	c	1386	1224	1,1324	0,9931	0,0485	− 0,0069
	d	1314	1224	1,0735	0,9189	0,0489	− 0,0811
	e	1403	1242	1,1296	0,9794	0,0482	− 0,0206
	f	6907	6138	1,1253	**0,9634**	0,0217	**− 0,0366**
III ($^6/_5$)	a	1185	966	1,2268	0,9276	0,0540	− 0,0724
	b	1193	966	1,2350	0,9502	0,0539	− 0,0498
	c	1187	966	1,2288	0,8967	0,0540	− 0,1033
	d	1150	966	1,1905	0,9439	0,0542	− 0,0561
	e	1208	984	1,2276	0,8949	0,0535	− 0,1051
	f	5923	4848	1,2217	**0,9226**	0,0241	**− 0,0774**
I ($^{12}/_5$)	a	1571	681	2,3069	1,0368	0,0598	+ 0,0368
	b	1490	681	2,1880	0,9878	0,0601	− 0,0122
	c	1552	681	2,2790	1,0895	0,0598	+ 0,0895
	d	1537	681	2,2570	0,9434	0,0599	− 0,0566
	e	1611	687	2,3450	0,9343	0,0594	− 0,0657
	f	7761	3411	2,2752	**0,9995**	0,0267	**− 0,0005**
II ($^{12}/_5$)	a	1453	612	2,3742	0,9657	0,0629	− 0,0343
	b	1351	612	2,2075	0,9627	0,0633	− 0,0373
	c	1386	612	2,2647	0,9647	0,0632	− 0,0353
	d	1314	612	2,1471	0,9397	0,0635	− 0,0603
	e	1403	621	2,2593	0,9075	0,0627	− 0,0925
	f	6907	3069	2,2505	**0,9507**	0,0282	**− 0,0493**
III ($^{12}/_5$)	a	1185	483	2,4534	0,9533	0,0706	− 0,0467
	b	1193	483	2,4699	0,9442	0,0706	− 0,0558
	c	1187	483	2,4576	0,8844	0,0706	− 0,1156
	d	1150	483	2,3810	0,9685	0,0708	− 0,0315
	e	1208	492	2,4553	0,8824	0,0699	− 0,1176
	f	5923	2424	2,4435	**0,9266**	0,0315	**− 0,0734**
I ($^{36}/_5$)		7761	1137	6,8258	1,0470	0,0434	+ 0,0470
II ($^{36}/_5$)		6907	1023	6,7517	0,9495	0,0458	− 0,0505
III ($^{36}/_5$)		5923	808	7,3304	0,9210	0,0514	− 0,0790

In dem Verhalten der drei Präparate ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Während bei dem Präparat I die Abweichungen des Q^2 von 1 nach beiden Seiten liegen (abgesehen von den Werten, die sich auf die Auswertung nach $^1/_5$ Sek. erstrecken, siehe oben), liegen dieselben bei den anderen beiden Präparaten II und III stets nach derselben Seite. Es erweist sich das Q^2 immer kleiner als 1. Ferner sind ihrer absoluten Größe nach diese Abweichungen bei dem Präparat III, dem flächenstärkeren, im allgemeinen größer als bei dem Präparat II.

Innerhalb einer Meßreihe (I bis III) schwankt das Q^2 bei den einzelnen Auswertungen (a bis e) nach $^1/_5$, $^6/_5$, $^{12}/_5$ und $^{36}/_5$ Sekunden naturgemäß um einen Mittelwert. Errechnet man den Mittelwert von Q^2 als Mittel der Q_r^2 für die Unterabteilungen a bis e, und sucht andererseits den zur gesamten Messung gehörigen Wert von Q^2, so ergeben sich zwischen diesen Werten geringfügige Differenzen (siehe die Anmerkung).

Der Verlauf der Q^2-Werte für die einzelnen Meßreihen (I f bis III f) ist in der Tabelle 3 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 3.

Der Auswertung zugrunde gelegt	$Q^2(f)$			Mittlere Teilchenzahl pro Zeitintervall (f)		
	Meßreihe			Meßreihe		
	I	II	III	I	II	III
$^1/_5$ Sek.	0,9730	0,9581	0,9321	0,1896	0,1875	0,2036
$^6/_5$ „	0,9976	0,9634	0,9226	1,1376	1,1253	1,2217
$^{12}/_5$ „	0,9995	0,9507	0,9266	2,2752	2,2505	2,4435
$^{36}/_5$ „	1,0470	0,9495	0,9210	6,8258	6,7517	7,3304
Im Mittel	1,0043	0,9553	0,9256			

Während die Q^2-Werte innerhalb einer Meßreihe für die einzelnen Auswertungen nach $^1/_5$, $^6/_5$, $^{12}/_5$ und $^{36}/_5$ Sek. nahezu übereinstimmen (größere Abweichungen zeigen nur die Werte für Messung I), zeigen die Meßreihen I bis III unter sich deutlich, daß mit stärker werdendem Präparat (I das schwächste, III das stärkste) Q^2 um so mehr von 1 abweicht. Hieran kann unmöglich die Zählapparatur allein Schuld sein. Denn es ist nicht einzusehen, daß bei gleicher Anordnung und nahezu dem gleichen Mittelwert pro Sekunde die Zählkammer sich derartig verschieden verhalten sollte, um damit diese Unterschiede zu erklären.

Um nun genau zu prüfen, ob die gefundenen Abweichungen $|Q^2 - 1|$ tatsächlich auf einer Abweichung von der Wahrscheinlichkeitsverteilung

oder etwa nur auf Zufall beruhen, kann man vorübergehend die Annahme machen, daß in allen drei Meßreihen die Wahrscheinlichkeitsverteilung erfüllt ist, und fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit P wäre, daß die experimentell gefundenen Abweichungen $|Q^2 - 1|$ bei gegebenen mittleren Fehlern $M(Q^2)$ durch Zufall erreicht oder überschritten werden können[1]. Dabei wollen wir uns aber beschränken auf die Auswertungen nach $^6/_5$ und $^{12}/_5$ Sek. Die Auswertung nach $^1/_5$ Sek. lassen wir unberücksichtigt wegen der erwähnten Unsicherheit in der Auswertung, und die nach $^{36}/_5$ Sek. wegen der relativ zu geringen Anzahl der Zeitintervalle. Das Resultat dieser Rechnungen ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zeitintervall	Meßreihe	Q^2	$\lvert Q^2-1\rvert$	$M(Q^2)$	P
$^6/_5$ Sek.	I	0,9971	0,0029	0,0205	0,888
	II	0,9617	0,0383	0,0217	0,078
	III	0,9227	0,0773	0,0241	0,001
$^{12}/_5$ Sek.	I	0,9984	0,0016	0,0267	0,953
	II	0,9481	0,0519	0,0282	0,066
	III	0,9266	0,0734	0,0315	0,019

In der Tabelle 4 ist als Q^2 der Mittelwert aus den Werten a bis e der Tabelle 2 genommen. Aus der Kleinheit der Wahrscheinlichkeiten P bei den Versuchen II und III darf man wohl folgern, daß die Abweichungen $|Q^2 - 1|$ keine zufälligen sind.

Als Zusammenfassung dieses Teiles kann man daher meines Erachtens mit Recht schließen:

Der Vorgang, der der Messung I zugrunde liegt, ist ein rein zufälliger, während die Vorgänge, die die Messungen II und III ergaben, nicht den Charakter der Zufälligkeit besitzen.

Betrachten wir nun die zweite Art der Auswertung, bei der also die Länge der zwischen zwei α-Teilchen liegenden Zeitabstände zur Untersuchung gelangt. Das Ergebnis dieser nach der zuerst von Marsden und Barratt[2] entwickelten, von Mme Curie[3] u. a. später wieder benutzten Art der Auswertung zeigen die Fig. 2 bis 4 und die Tabellen 15 bis 17 (am Schluß der Arbeit).

---

[1] E. Czuber, Wahrscheinlichkeitstheorie, S. 314, 1924; L. v. Bortkiewicz, S. 28 ff.

[2] E. Marsden und T. Barratt, Proc. Phys. Soc. **23**, 367, 1911; **24**, 50, 1911.

[3] Mme Curie, Journ. d. phys. (6) **1**, 12, 1920.

In den Figuren 2 bis 4 sind die Logarithmen der Zahlen (Spalten a der Tabellen) aufgetragen, die angeben, wieviel Zeitabstände von den zur Auswertung gelangten in den Grenzen 0 bis $^1/_5$, $^1/_5$ bis $^2/_5$, $^2/_5$ bis $^3/_5$ ... Sek. (Kurven *a*), oder in den Grenzen 0 bis 1, 1 bis 2, 2 bis 3 ... Sek. (Kurven *b*) liegen, während die Geraden mittels der entsprechenden

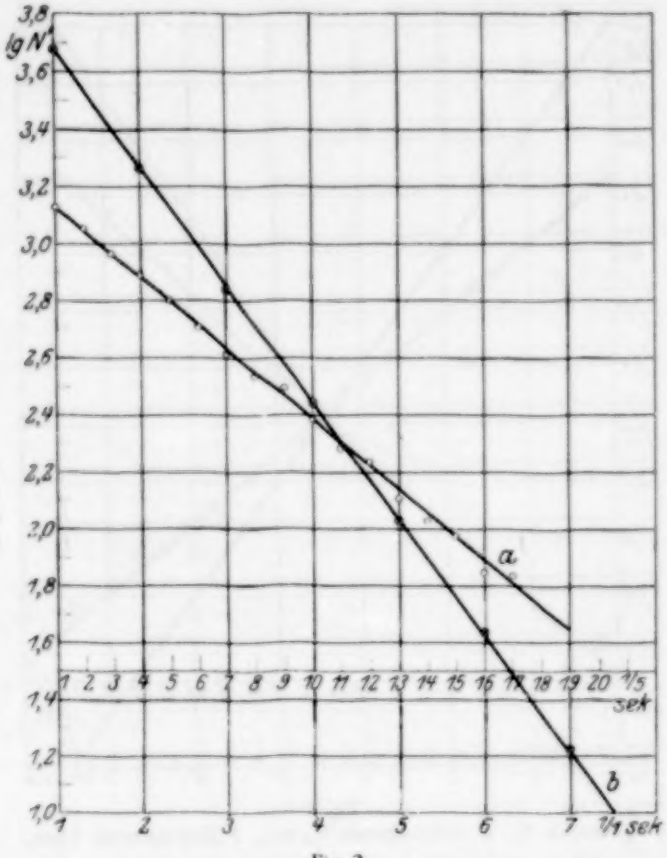


Fig. 2.
Versuch I. *a* Zeitmaßstab $^1/_5$ sec, *b* Zeitmaßstab 1 sec.

theoretischen Zahlen konstruiert sind. Man findet diese entsprechenden theoretischen Zahlen, indem man zunächst aus der Beziehung

$$\lg N = \lg N_0 - m\,t \lg e, \tag{3}$$

wobei N_0 die gesamte Zahl der Zeitabstände, m den Mittelwert L/T und t ($= 0, 1, 2, 3 \ldots$) die Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei sukzessiven Teilchen bedeutet, die Zahlen N berechnet, die angeben, wieviel von den N_0 vorhandenen Teilchenabständen größer sind als $0, 1, 2, 3 \ldots 1/n$ Sek. (n ist bei Abteilung $A = 5$, bei Abteilung $B = 1$). Durch sukzessive Subtraktion dieser Zahlen N ergeben sich alsdann die Zahlen der Zeitabstände, die bei Wahrscheinlichkeitsverteilung in den oben erwähnten

Grenzen liegen. Die Logarithmen dieser Zahlen müssen theoretisch auf einer geraden Linie liegen (die Geraden in den Fig. 2 bis 4).

In den Tabellen bezieht sich die Abteilung A auf die Auswertung unter Zugrundelegung von $^1/_5$ Sek. als Zeitmaßstab, die Abteilung B unter Zugrundelegung von 1 Sek. als Zeitmaßstab. Die Spalten a geben in den

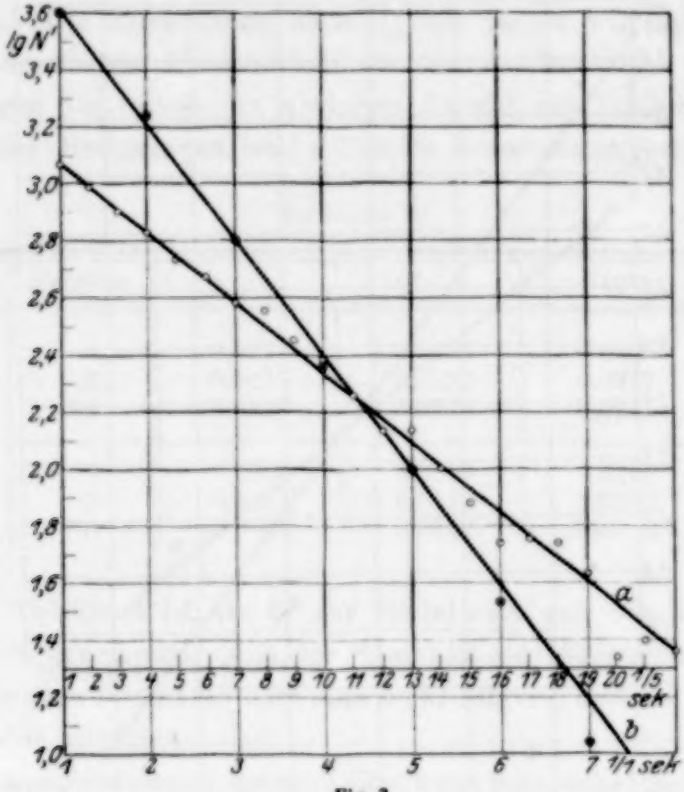


Fig. 3.
Versuch II. *a* Zeitmaßstab $^1/_5$ sec. *b* Zeitmaßstab 1 sec.

Abteilungen A demnach wieder, wieviel Zeitabstände von den zur Auswertung gelangten in den Grenzen 0 bis $^1/_5$, $^1/_5$ bis $^2/_5$, $^2/_5$ bis $^3/_5$ ... Sek. liegen, die Spalten b zeigen die sich bei Wahrscheinlichkeitsverteilung ergebenden Besetzungen, und die Spalten c zeigen die theoretischen Besetzungen, wenn an der Gesamtzahl der Teilchen eine Korrektion angebracht ist. Entsprechendes gilt für die Abteilung B. Über die Spalten c siehe das Nähere weiter unten.

Die drei Fig. 2 bis 4 und ebenso die drei Tabellen 15 bis 17 zeigen ohne und mit Korrektion in allen drei Versuchsreihen ungefähr dasselbe Bild. Am geringsten sind zwar die Abweichungen von der Wahrscheinlichkeitsverteilung bei Messung I, bei II und III sind sie größer, doch ist ein Gang keineswegs eindeutig zu erkennen, so daß man geneigt sein

könnte, hieraus auf eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in allen Messungen zu schließen. Dieser Schluß wäre auch vollkommen berechtigt, wenn uns nicht die zuerst besprochene Art der Auswertung eindeutig gezeigt hätte, daß tatsächlich ein Unterschied in dem Verhalten der drei Präparate vorhanden ist.

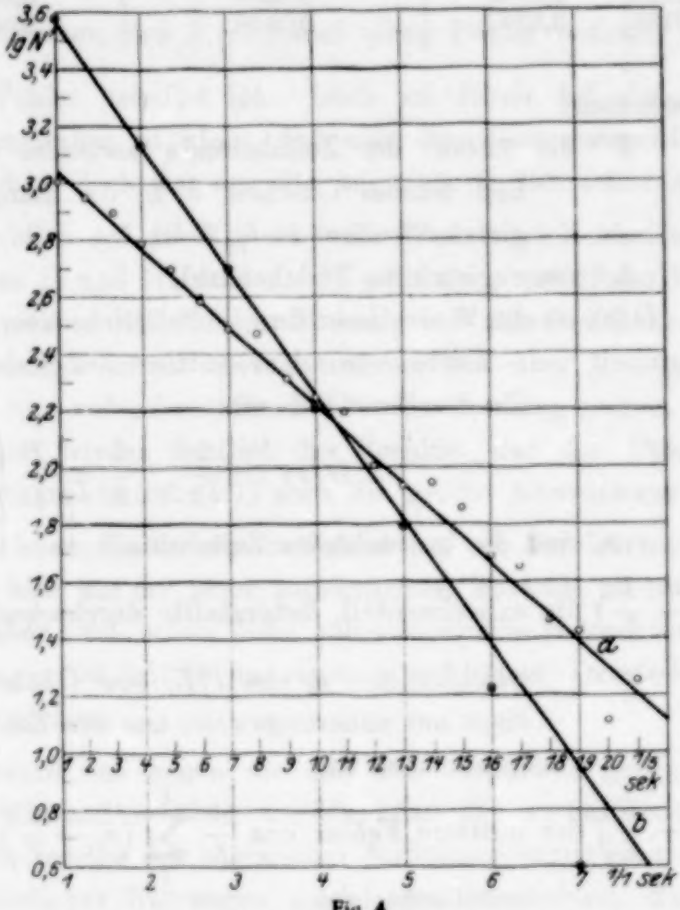


Fig. 4.
Versuch III. *a* Zeitmaßstab $^1/_5$ sec, *b* Zeitmaßstab 1 sec.

Außerdem zeigt aber auch hier eine wahrscheinlichkeitstheoretische Betrachtung der Zahlenreihen (A, a) einen Unterschied und gleichzeitig einen deutlichen Gang bei den drei Messungen I bis III. Die wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung dieses Problems ist von L. v. Bortkiewicz[1] gegeben.

Führt man an Hand seiner Betrachtungen mit den experimentell gefundenen Werten die Rechnungen durch, so erhält man das in Tabelle 5 zusammengestellte Resultat.

[1] L. v. Bortkiewicz, S. 5 ff.

Tabelle 5.

Meßreihe	T $^1/_5$ Sek.	L	$D(z)$	$\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)$	$\left\|D(z)-\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right\|$	$M\left(\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right)$	P
I	40 930	7760	3,8810	3,8772	0,0038	0,0405	0,925
II	36 824	6906	3,9234	3,8645	0,0589	0,0434	0,182
III	29 081	5922	3,6133	3,5293	0,0840	0,0432	0 052

Hierin bedeuten:

T* die Anzahl der Zeitabstände zwischen dem ersten und letzten Teilchen, d. h. die Länge des Registrierstreifens in $^1/_5$ Sek.,

L* die registrierte Teilchenzahl,

$D(z)$ ist die theoretische durchschnittliche Abweichung der z-Werte von dem mittleren Zeitabstand T/L. Sie errechnet sich aus

$$D(z) = \frac{2}{e\,k}, \quad \frac{1}{k} = \frac{T}{L};$$

z_i sind die beobachteten Zeitabstände,

$\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)$ die experimentell festgestellte durchschnittliche Abweichung der z_i von T/L, eine Größe, die allerdings nur näherungsweise aus dem Zahlenmaterial errechenbar ist,

$M\left(\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right)$ der mittlere Fehler von $\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)$, berechenbar aus

$$M\left(\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right) = \frac{0{,}6772}{k\sqrt{L}}.$$

P gibt wieder an, wie groß bei angenommener Wahrscheinlichkeitsverteilung die Wahrscheinlichkeiten sind, daß die experimentell gefundenen Abweichungen

$$\left|D(z)-\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right|$$

* Als T ist hier die Anzahl der Zeitintervalle in $^1/_5$ Sek. genommen, die zwischen dem ersten und letzten Teilchen liegen. Als L ist die gesamte auf dem Streifen registrierte Anzahl der α-Teilchen genommen, vermindert um 1, nämlich dem ersten, das als nulltes Teilchen gezählt wurde.

bei den gegebenen mittleren Fehlern

$$M\left(\frac{1}{L}\sum_{1}^{L}\left(z_i - \frac{T}{L}\right)\right)$$

durch Zufall erreicht oder überschritten werden könnten. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß $D(z)$ selbst einen Fehler enthält, weil $\frac{1}{k} = \frac{T}{L}$ mit einem Fehler behaftet ist. Doch ist dieser bei den vorliegenden Meßreihen immerhin so klein, daß man denselben vernachlässigen kann, zumal es sich ja doch nur um eine angenäherte Betrachtung handelt.

Im Hinblick auf die Kleinheit der Wahrscheinlichkeiten P im Falle der Meßreihen II und III dürfen wir wohl auch aus diesen Betrachtungen den Schluß ziehen, daß bei der Messung I Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment sehr gut übereinstimmen, daß aber Messung II und III keineswegs eine zufriedenstellende Übereinstimmung zeigen. Ferner zeigt sich auch hier wieder deutlich das Resultat, daß das Präparat mit der größten Flächenaktivität (III) auch die größte Abweichung ergibt.

In gewissem Sinne unbefriedigend ist bei der letzten Betrachtung, daß man es hier nur mit einer angenäherten Methode zu tun hat. Trotzdem zeigt aber auch schon diese näherungsweise Betrachtungsart, daß es nicht angängig ist, allein aus einer graphischen Darstellung bindende Schlüsse zu ziehen.

Es könnte nun gegen die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse noch der Einwand erhoben werden, daß die verhältnismäßig wenigen Teilchen, die infolge des begrenzten Auflösungsvermögens ausfallen oder infolge natürlicher Störungen zuviel gezählt werden, das Resultat in beträchtlichem Maße fälschen. Wir wollen daher im folgenden noch untersuchen, was durch Korrektionen an den einzelnen Meßreihen erreicht werden kann, und wie der Wert der angewandten Korrektionen einzuschätzen ist. Dabei wollen wir uns aber auch hier aus den oben erwähnten Gründen auf die Auswertungen nach $^6/_5$ und $^{12}/_5$ Sek. beschränken.

Nach L. v. Bortkiewicz[1] kann man an dem Auswertungsergebnis nach Besetzungen (Bateman) auf folgende Weise eine Korrektion anzubringen versuchen. L. v. Bortkiewicz nimmt unter der Voraussetzung, daß zwei α-Teilchen sich in allzu kurzen Zeitabständen ε folgen, an,

[1] L. v. Bortkiewicz, S. 44 ff.

daß ein gewisser Bruchteil γ aller α-Teilchen nicht zur Zählung gelangt sei. Die wirkliche Teilchenzahl wäre also

$$\bar{L} = L + \gamma L,$$

wenn L die tatsächlich gezählte Zahl ist.

Nimmt man dann ferner an, daß von jeder durch das Experiment gegebenen Gruppenbesetzung ein bestimmter Bruchteil der nächstfolgenden höheren Klasse überwiesen wird, so findet er für die Neubesetzung der einzelnen Gruppen das System:

$$\begin{aligned}
\bar{l}_0 &= l_0, \\
\bar{l}_1 &= l_1 - \gamma l_1, \\
\bar{l}_2 &= l_2 + \gamma l_1 - 2\gamma l_2, \\
\bar{l}_3 &= l_3 + 2\gamma l_2 - 3\gamma l_3, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}$$

worin γ sich darstellt als

$$\gamma = \frac{Q^2 - \sqrt{Q^4 - m(1 - Q^2)}}{m}, \tag{4}$$

wenn man für die neue Verteilung $\bar{Q}^2 = 1$ fordert.

Es sei mir gestattet, hierzu zunächst bemerken zu dürfen, daß abgesehen davon, daß die Formel (4) bei größeren m- und kleineren Q^2-Werten versagt, daß die so gefundene neue Verteilung einigermaßen willkürlich ist, da sie die Klasse l_0, d. h. die Gruppe, in der keine α-Teilchen gezählt wurden, unverändert läßt. Diese Nichtberücksichtigung ist meines Erachtens keineswegs berechtigt.

Bestimmt man aber unter den Annahmen von L. v. Bortkiewicz die Teilchenzahlen, die den einzelnen Meßreihen hinzugefügt werden müssen, um in den drei Versuchsreihen I bis III jedesmal $\bar{Q}^2 = 1$ zu erhalten, so findet man die in folgender Tabelle 6 zusammengefaßten Größen.

Tabelle 6.

Zeitintervall	Meßreihe		
	I	II	III
$^6/_5$ Sekunden . .	9	127	256
$^{12}/_5$ „ . .	0	194	244
Im Mittel	etwa 5	etwa 160	etwa 250

Als Hauptgrund gegen eine derartige Korrektion darf man wohl neben dem schon erwähnten den Einwand erheben, daß es äußerst un-

wahrscheinlich ist, daß dieselbe Zählapparatur einmal exakt alle α-Teilchen gibt, während sie das andere Mal etwa 250 α-Teilchen auslassen soll.

Das letztere wird auch bestätigt, wenn man bei den vorliegenden Meßreihen die Zeiten ε, die nicht mehr aufgelöst sein dürften, um unter den Annahmen von L. v. Bortkiewicz damit die Abweichungen der beobachteten Q^2-Werte von 1 zu erklären, bestimmt. Nach L. v. Bortkiewicz besteht zwischen ε und γ die Beziehung:

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{1+\gamma}\,\frac{T}{L}.$$

Errechnet man nun γ nach der obigen Beziehung 4 aus den experimentellen Daten und dann damit ε, so ergibt sich bei Meßreihe I $\varepsilon =$ etwa $^7/_{10000}$ Sek., bei Meßreihe II $\varepsilon =$ etwa $^1/_{40}$ Sek. und bei Meßreihe III $\varepsilon =$ etwa $^1/_{25}$ Sek. Daß dies aber aufs höchste unwahrscheinlich ist, bedarf wohl keiner weiteren Diskussion.

Nach Bothe und Geiger[1] soll nun die Zählkammer bisweilen Verzögerungszeiten zeigen, die bis zu $^1/_{100}$ Sek. betragen können. Das würde darauf hinauskommen, daß zwei α-Teilchen, die sich in Abständen von $^1/_{100}$ Sek. folgen, nicht immer getrennt gezählt werden.

Nimmt man an, daß die Zählapparatur Teilchen, die sich in Abständen von $^1/_{100}$ Sek. folgen, überhaupt nicht getrennt zählt, so kann man wieder nach L. v. Bortkiewicz den Koeffizienten γ auch darstellen als

$$\gamma = \frac{k\varepsilon}{1-k\varepsilon}.$$

Dabei ist $k = \dfrac{L}{T}$ (T in Sekunden gemessen).

Errechnet man mit den so bestimmten γ die entsprechenden Besetzungen $\bar{l}_z$ und daraus dann die diesen Reihen entsprechenden $\overline{Q}^2$-Werte, so findet man das Ergebnis der Tabelle 7.

Die Größen haben dieselbe Bedeutung wie oben.

Wir sehen aus dem Vergleich dieser Tabelle 7 mit der Tabelle 4, daß durch diese Korrektion gegenüber dem ursprünglichen Ergebnis in der Wahrscheinlichkeitsverteilung bei der Meßreihe I eine Verschlechterung, bei den Meßreihen II und III eine mehr oder weniger gute Angleichung an dieselbe eingetreten ist. Aber von einer einigermaßen befriedigenden Übereinstimmung der so korrigierten Besetzungen der Gruppen mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ist trotzdem nicht die Rede.

[1] W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

Tabelle 7.

Zeitintervall	Meßreihe	$\overline{Q^2}$	$M(\overline{Q^2})$	P	Der Berechnung von γ sind zugrunde gelegt			γ
					L	k	T [1] Sek.	
$^6/_5$ Sek.	I	1,0151	0,0205	0,4612	7761	0,9481	8186	0,0096
	II	0,9811	0,0216	0,3812	6907	0,9378	7365	0,0095
	III	0,9412	0,0241	0,0144	5923	1,0184	5816	0,0103
$^{12}/_5$ Sek.	I	1,0177	0,0267	0,5072	—	—	—	—
	II	0,9685	0,0279	0,2591	—	—	—	—
	III	0,9457	0,0315	0,0840	—	—	—	—

In das Beobachtungsmaterial wären nach diesen Korrektionen die in Tabelle 8 zusammengestellten Teilchenzahlen einzufügen.

Tabelle 8.

Länge des Zeitabschnittes	Meßreihe		
	I	II	III
$^6/_5$ Sekunden	73	65	60
$^{12}/_5$ „	75	63	57
Im Mittel . .	74	64	etwa 59

Zu denselben Zahlen (75, 65, 60) gelangen wir auch, wenn wir unter derselben Annahme wie zuletzt die Zahlen der Zeitabstände aus der oben angegebenen Formel (3) berechnen, die kleiner als $^1/_{100}$ Sek. nicht. Es ergibt sich dann, daß bei der ersten Meßreihe 75, bei der zweiten 65 und bei der dritten Meßreihe 60 Zeitabstände kleiner als $^1/_{100}$ Sek. sein würden. Das würde also bedeuten, daß 75, 65 bzw. 60 Teilchen der Beobachtung entgangen sind. Ob die Annahme jedoch voll berechtigt ist, ist im Hinblick darauf, daß in der Tat Abstände, die nur $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Sek. betragen, zur Beobachtung gelangten, sehr zweifelhaft. Tatsächlich beobachtet wurden unter $^1/_{50}$ Sek. bei der Meßreihe I 142, bei II 139 und bei III 96 Zeitabstände, während bei Wahrscheinlichkeitsverteilung unter $^1/_{50}$ Sek. bei der Meßreihe I 143, bei II 128 und bei III 119 liegen sollten. Hiernach wären demnach bei der Messung I nur 1 und bei III 23 Teilchen der Registrierung entgangen, während bei der Messung II 11 Teilchen zuviel gezählt sind. Die oben angegebenen Zahlen 75, 65 und 60 enthalten insofern einen kleinen Fehler, da sie ja mit einem falschen, nämlich dem tatsächlich beobachteten Mittelwert,

[1] Als T ist wieder der Abstand in Sekunden genommen, der zwischen dem ersten und letzten Teilchen liegt, — auf ganze Sekunden abgerundet.

errechnet sind. Diese demnach nicht zur Registrierung gelangten Teilchen müßte man also der ersten Gruppe (0 bis $^1/_5$ bzw. 0 bis 1 Sek.) zuordnen. Gleichzeitig ändert sich dann aber m. Unter Anwendung dieser Korrektion ergeben sich auch die Zahlen der Spalten c der Tabellen 15 bis 17 (s. oben).

Führt man nun mit diesen korrigierten Zahlenreihen a der Tabellen 15 bis 17 auch die obigen Rechnungen durch, so ergibt sich das in folgender Tabelle 9 zusammengestellte Resultat.

Tabelle 9.

Meßreihe	T	L	$D(z)$	$\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)$	$\left\|D(z)-\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right\|$	$M\left(\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right)$	P
I	40930	7835	3,8438	3,8723	0,0285	0,0400	0,476
II	36824	6971	3,8869	3,8635	0,0234	0,0428	0,585
III	29081	5982	3,5770	3,5293	0,0477	0,0426	0,263

Ein Vergleich der Wahrscheinlichkeiten P dieser Tabelle mit den entsprechenden der Tabelle 5 zeigt auch hier wieder, daß gegenüber dem ursprünglichen Ergebnis bei der Meßreihe I in bezug auf die Übereinstimmung zwischen Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment eine bedeutende Verschlechterung, bei den Meßreihen II und III eine mehr oder minder große Verbesserung eingetreten ist. Speziell wird aber bei der Meßreihe III auch hier durch diese Korrektion verhältnismäßig wenig erreicht.

Wollte man aber andererseits die auf direkte Weise aus dem tatsächlich beobachteten Material bestimmten Zahlen 1, — 11, 23 berücksichtigen, so bliebe bei der Meßreihe I das Ergebnis ungeändert (vgl. Tabelle 5 und die folgende Tabelle 10); bei der Meßreihe II bekämen wir eine geringfügige Verschlechterung und bei der Meßreihe III eine kleine Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen der angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilung und dem Experiment.

Tabelle 10.

Meßreihe	T	L	$D(z)$	$\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)$	$\left\|D(z)-\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right\|$	$M\left(\frac{1}{L}\sum_1^L i\left(z_i-\frac{T}{L}\right)\right)$	P
I	40930	7761	3,8805	3,8769	0,0036	0,0406	0,906
II	36824	6895	3,9297	3,8670	0,0627	0,0436	0,150
III	29081	5945	3,5993	3,5317	0,0676	0,0430	0,116

Es fragt sich nun noch, welchen Einfluß haben die sogenannten „natürlichen Störungen“ auf die Meßreihen? Wie schon am Anfang bemerkt, waren dieselben allerdings nur sehr gering. Ihre Zahl z war im Mittel noch nicht 1 in 2 Minuten, wie ich mich durch längere Beobachtungen vor und nach jeder Aufnahme überzeugte. Da nun die Messungen sich bis zu etwa $2^1/_4$ Stunden erstreckten, so war die Gesamtzahl z auf einem Registrierstreifen doch immerhin ungefähr 80. Ihre Berücksichtigung ist nun, wenn, wie in den vorliegenden Fällen, z klein ist gegenüber der gesamten Teilchenzahl L, und wenn die Anzahl der Zeitabschnitte groß ist, unter gewissen Annahmen bei der Auswertungsmethode nach der Batemanschen Formel möglich. Vollkommen unmöglich ist es dagegen, sie bei der Auswertung nach Zeitabständen zu berücksichtigen, da man ja gar keine Anhaltspunkte hat, an welchen Stellen diese Teilchen in die Reihen eingeschoben sind.

Wir wollen erstens annehmen, daß in ein und demselben Zeitabschnitt höchstens ein Ausschlag von den natürlichen Störungen herrührt, und zweitens sollen sich die mit Störungsausschlägen besetzten Zeitabschnitte auf die Gruppen $x = 1, 2, 3 \ldots$ im Verhältnis der gefundenen Gruppenbesetzungen $l_1, l_2, l_3 \ldots$ verteilen.

Daß die erstere Annahme wohl ziemlich das Richtige treffen wird, geht daraus hervor, daß, wenn man für die 80 Störungsausschläge eine Verteilung nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen über die gesamten Registrierstreifen voraussetzt, es bei der Auswertung unter Zugrundelegung von einer Intervallänge von $^1/_5$ Sek. praktisch nie vorkommen wird, daß in einem Intervall zwei Teilchen auftreten. Bei den Auswertungen nach den Intervallängen $^6/_5$ und $^{12}/_5$ Sek. würde das letztere nur einmal vorkommen können. Gegen die zweite Annahme dürfte wohl aus wahrscheinlichkeitstheoretischen Gründen nichts einzuwenden sein.

Unter diesen Annahmen kann man dann die neuen Gruppenbesetzungen $\bar{l}_0, \bar{l}_1, \bar{l}_2 \ldots$ in folgender Form aufstellen:

$$\bar{l}_0 = l_0 + \frac{z}{s - l_0} l_1,$$

$$\bar{l}_1 = l_1 - \frac{z}{s - l_0} (l_1 - l_2),$$

$$\bar{l}_2 = l_2 - \frac{z}{s - l_0} (l_2 - l_3).$$

Dabei sind $l_0, l_1, l_2 \ldots$ die sich aus dem Experiment ergebenden Gruppenbesetzungen, s die Summe der Gruppenbesetzungen, d. h. gleich der An-

zahl der Zeitintervalle und z die Anzahl der natürlichen Störungen. Bildet man aus diesen neuen Gruppenbesetzungen die Summe

$$\sum_{0}^{n} \bar{l}_x x = \bar{L},$$

so findet man

$$\bar{L} = L - z$$

in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Zahl der Störungen z sei. Berechnet man alsdann mit $z = 80$ für die vorliegenden Meßreihen die neuen Gruppenbesetzungen $\bar{l}_0$, $\bar{l}_1$, $\bar{l}_2$ ... und mit diesen für die einzelnen Messungen die $\bar{Q}_2$-Werte, so findet man das in folgender Tabelle zusammengefaßte Resultat.

Tabelle 11.

Zeitintervall	Q^2	Meßreihe		
		I	II	III
$^1/_5$ Sek.	Q^2 (unkorrigiert)	0,9730	0,9581	0,9321
	$\bar{Q}^2$ (korrigiert)	0,9750	0,9605	0,9350
$^6/_5$ Sek.	Q^2 (unkorrigiert)	0,9976	0,9634	0,9226
	$\bar{Q}^2$ (korrigiert)	1,0066	0,9735	0,9366
$^{12}/_5$ Sek.	Q^2 (unkorrigiert)	0,9995	0,9507	0,9266
	$\bar{Q}^2$ (korrigiert)	1,0159	0,9794	0,9466

Aus dieser Tabelle 11 sehen wir, daß man auch durch die Fortnahme von Teilchen eine Angleichung des Q^2 an 1 erreichen kann, wenn man die Teilchen nur an passend gewählten Stellen fortnimmt. Ferner sehen wir aber, daß auch unter Berücksichtigung der natürlichen Störungen die Abweichungen $|\bar{Q}^2 - 1|$ immer noch derart groß sind, daß sie die entsprechenden maßgebenden mittleren Fehler bedeutend übertreffen, wie man sich leicht überzeugen kann.

Was nun die beiden Einwände, die gegen meine frühere Arbeit von Lawson und Bothe erhoben worden sind, und zu deren Prüfung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, anbelangt, so geht aus den hier beschriebenen Versuchen, wie schon eingangs erwähnt, eindeutig hervor, daß der Einwand Lawsons mit Sicherheit nicht zutreffend ist. Denn die Präparate waren stets bedeckt. Aber auch der Einwand Bothes, die Abweichungen allein aus zu geringem Auflösungsvermögen der Zählapparatur zu erklären, d. h. einem Nichtzählen von Teilchen, die wegen allzu kleinen Zeitabständen nicht registriert sind, dürfte hier mit größter Wahrscheinlichkeit nicht maßgebend sein. Denn wollte man, wie wir

Tabelle 12.

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	Gruppenbesetzung l_x a	b	c	d	e	l_x a+e (f)	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
1/5	0	6731	6805	6746	6745	6746	33 773	33 863	− 90
	1	1318	1250	1306	1322	1389	6 585	6 420	+ 165
	2	116	111	114	101	105	547	609	− 62
	3	7	6	6	3	4	26	38	− 12
	4	—	—	—	1	—	1	2	− 1
6/5	0	435	461	463	431	411	2 201	2 187	+ 14
	1	492	482	457	513	518	2 462	2 488	− 26
	2	275	291	287	272	288	1 413	1 415	− 2
	3	123	91	111	111	120	556	537	+ 19
	4	27	32	33	28	28	148	153	− 5
	5	9	5	10	7	9	40	35	+ 5
	6	—	—	1	—	—	1	8	− 7
	7	1	—	—	—	—	1	1	—
12/5	0	76	76	75	66	62	355	351	+ 4
	1	159	177	162	163	155	816	798	+ 18
	2	159	162	183	189	175	868	907	− 39
	3	143	141	119	125	159	687	688	− 1
	4	82	76	74	88	75	395	391	+ 4
	5	40	36	50	34	41	201	178	+ 23
	6	18	10	10	14	16	68	66	+ 2
	7	3	2	4	1	4	14	22	− 8
	8	1	1	3	1	—	6	6	—
	9	—	—	1	—	—	1	2	− 1

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$	Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
36/5	0	2	1	+ 1	36/5	9	102	109	− 7
	1	10	8	+ 2		10	83	75	+ 8
	2	35	29	+ 6		11	54	46	+ 8
	3	65	65	—		12	25	26	− 1
	4	117	112	+ 5		13	14	14	—
	5	151	152	− 1		14	5	7	− 2
	6	151	173	− 22		15	3	3	—
	7	166	169	− 3		16	3	1	+ 2
	8	151	144	+ 7					

$\mathfrak{E}(l_x)$ stellt die mathematische Erwartung der Gruppenbesetzungen, $l_x - \mathfrak{E}(l_x)$ die Differenz zwischen dieser und der experimentellen Gruppenbesetzung l_x dar. Entsprechendes gilt für die Tabellen 13 und 14.

gesehen haben, den Versuch unternehmen, die Meßreihen durch Anbringen von Korrektionen an den Zahlenreihen mit der Theorie in Übereinstimmung zu bringen, so ist dieses selbstverständlich bei jeder einzelnen Meßreihe möglich. Es stellt sich dabei aber heraus, daß die Annahmen, unter

Tabelle 13.

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	Gruppenbesetzung l_x a	b	c	d	e	l_x a – e (f)	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
	0	6013	6086	6050	6111	6148	30 408	30 530	– 122
	1	1215	1165	1204	1154	1211	5 949	5 724	+ 205
1/5	2	110	93	88	77	87	455	537	– 82
	3	6	—	2	2	6	16	34	– 18
	4	—	—	—	—	—	—	2	– 2
	0	370	390	391	396	398	1 945	1 992	– 47
	1	435	476	460	478	457	2 306	2 242	+ 64
	2	283	241	233	239	255	1 251	1 261	– 10
	3	99	77	107	91	98	472	473	– 1
6/5	4	30	38	26	15	29	138	133	+ 5
	5	7	2	7	5	4	25	30	– 5
	6	—	—	—	—	1	1	6	– 5
	7	—	—	—	—	—	—	1	– 1
	0	62	57	53	61	51	284	323	– 39
	1	123	162	160	170	158	773	728	+ 45
	2	167	170	164	153	173	827	819	+ 8
	3	122	109	115	129	119	594	614	– 20
	4	81	64	68	60	79	352	346	+ 6
12/5	5	42	38	34	24	21	159	156	+ 3
	6	9	9	15	14	19	66	58	+ 8
	7	6	2	3	1	1	13	19	– 6
	8	—	1	—	—	—	1	5	– 4
	9	—	—	—	—	—	—	1	– 1

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe s	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$	Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe s	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
	0	—	1	– 1		9	99	96	+ 3
	1	9	8	+ 1		10	54	65	– 11
	2	23	27	– 4		11	39	40	– 1
	3	49	61	– 12		12	16	22	– 6
36/5	4	114	104	+ 10	36/5	13	12	12	—
	5	138	140	– 2		14	5	6	– 1
	6	163	157	+ 6		15	5	3	+ 2
	7	164	152	+ 14		16	2	1	+ 1
	8	131	128	+ 3					

denen man die Korrektionen vornehmen will, bei den drei Reihen nicht dieselben sein können. Da nun aber die Zählungen in den hier vorliegenden Versuchen stets in gleicher Weise ausgeführt wurden, so ist nicht einzusehen, ja sogar höchst unwahrscheinlich, daß nur die Aufnahmeapparatur sich derart verschieden verhalten haben sollte, um damit die Unterschiede in den drei Versuchen zu erklären.

Tabelle 14.

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	Gruppenbesetzung l_x a	b	c	d	e	l_x a—e (f)	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
1/5	0	4688	4686	4687	4724	4766	23 551	23 730	— 179
	1	1035	1030	1034	996	1072	5 167	4 831	+ 336
	2	69	77	72	74	62	354	492	— 138
	3	4	3	3	2	4	16	33	— 17
	4	—	—	—	—	—	—	2	— 2
6/5	0	279	280	265	287	259	1 370	1 429	— 59
	1	336	335	360	353	391	1 775	1 746	+ 29
	2	238	232	225	210	220	1 125	1 066	+ 59
	3	84	88	94	93	88	447	434	+ 13
	4	24	26	16	18	19	103	133	— 20
	5	5	4	5	4	5	23	32	— 9
	6	—	1	1	1	2	5	7	— 2
	7	—	—	—	—	—	—	1	— 1
12/5	0	45	40	34	52	31	202	211	— 9
	1	91	89	100	96	106	482	514	— 32
	2	125	133	131	115	139	643	629	+ 14
	3	112	119	113	115	109	568	512	+ 56
	4	66	59	62	65	60	312	313	— 1
	5	27	23	23	26	31	130	153	— 23
	6	12	14	17	10	10	63	62	+ 1
	7	3	4	3	3	6	19	22	— 3
	8	2	—	—	1	—	3	7	— 4
	9	—	2	—	—	—	2	2	—

Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$	Länge des Zeitabschnitts in Sek.	Gruppe x	l_x	$\mathfrak{E}(l_x)$	$l_x - \mathfrak{E}(l_x)$
36/5	0	—	1	— 1	36/5	10	51	65	— 14
	1	3	4	— 1		11	56	44	+ 12
	2	11	14	— 3		12	26	27	— 1
	3	32	35	— 3		13	14	15	— 1
	4	60	64	— 4		14	6	8	— 2
	5	90	93	— 3		15	2	4	— 2
	6	130	114	+ 16		16	—	2	— 2
	7	126	119	+ 7		17	1	1	—
	8	110	108	+ 2		18	1	0	+ 1
	9	89	89	—					

Es sei mir gestattet, hier einige Bemerkungen zu der oben zitierten Arbeit von Mme Curie[1] anzufügen. Mme Curie hat vier Registrierungen nach der Methode der Zeitabstände statistisch verarbeitet. Sie hat alsdann die vier Reihen, die an verschiedenen Präparaten und zu ver-

[1] Mme Curie, Journ. de phys. **1**, 12, 1920.

Tabelle 15. A.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_8$ Sek.	a	b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_8$ Sek.	a	b	c
0— 1	1342	1340		25—26	14	—	—
	(1417)		1365	26—27	9	—	—
1— 2	1126	1109	1127	27—28	11	—	—
2— 3	923	918	931	28—29	6	—	—
3— 4	777	758	768	29—30	6	—	—
4— 5	636	628	635	30—31	3	—	—
5— 6	510	520	524	31—32	4	—	—
6— 7	407	430	433	32—33	3	—	—
7— 8	344	355	357	33—34	3	—	—
8— 9	315	294	296	34—35	4	—	—
9—10	245	243	243	35—36	—	—	—
10—11	192	202	202	36—37	2	—	—
11—12	171	166	166	37—38	—	—	—
12—13	127	138	137	38—39	1	—	—
13—14	108	114	113	39—40	—	—	—
14—15	95	94	94	40—41	1	—	—
15—16	70	78	77	41—42	1	—	—
16—17	69	65	64	42—43	—	—	—
17—18	36	53	53	43—44	1	—	—
18—19	50	44	44	44—45	—	—	—
19—20	39	37	36	45—46	1	—	—
20—21	32	30	30	46—47	—	—	—
21—22	22	25	25	47—48	—	—	—
22—23	17	—	—	48—49	1	—	—
23—24	24	—	—	49—50	1	—	—
24—25	11	—	—				

Tabelle 15. B.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a	b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a	b	c
0—1	4804	4753	—	5— 6	46	42	41
	(4879)	—	4826	6— 7	17	16	15
1—2	1821	1842	1853	7— 8	3	6	6
2—3	693	714	712	8— 9	3	2	3
3—4	264	277	273	9—10	3	1	1
4—5	106	107	105				

Die eingeklammerten Werte der Reihen a sind korrigierte Werte (siehe oben im Text S. 671). Entsprechendes gilt für die Tabellen 16 und 17.

schiedenen Zeiten aufgenommen wurden, dadurch zu einer Reihe zusammengefaßt, daß sie dieselben auf ein und dasselbe mittlere Intervall zurückführt. Auf diese so erhaltenen Reihen wendet sie dann in gleicher Weise die Wahrscheinlichkeitsgesetze an. Dieses Verfahren ist aber auf keinen

Tabelle 16. A.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_5$ Sek.	a		b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_5$ Sek.	a		b	c
	1	2				1	2		
0— 1	1170	1171	1181	—	24—25	21	22	—	—
	—	(1236)	—	1202	25—26	3	3	—	—
1— 2	962	961	979	995	26—27	11	11	—	—
2— 3	803	802	811	823	27—28	9	10	—	—
3— 4	672	673	673	682	28—29	8	7	—	—
4— 5	546	545	558	563	29—30	2	3	—	—
5— 6	470	471	463	467	30—31	1	1	—	—
6— 7	382	381	383	386	31—32	3	3	—	—
7— 8	352	356	318	320	32—33	3	3	—	—
8— 9	283	284	263	264	33—34	1	1	—	—
9—10	249	244	219	219	34—35	2	3	—	—
10—11	178	182	181	181	35—36	4	4	—	—
11—12	140	136	150	150	36—37	—	—	—	—
12—13	139	138	124	124	37—38	2	2	—	—
13—14	102	101	104	103	38—39	—	—	—	—
14—15	75	76	85	84	39—40	—	—	—	—
15—16	54	55	71	71	40—41	—	—	—	—
16—17	55	57	59	58	41—42	—	—	—	—
17—18	54	55	49	48	42—43	1	1	—	—
18—19	45	42	40	40	43—44	—	—	—	—
19—20	23	22	34	33	44—45	—	—	—	—
20—21	26	25	27	27	45—46	—	—	—	—
21—22	22	23	23	23	46—47	—	—	—	—
22—23	16	15	—	—	47—48	—	—	—	—
23—24	16	15	—	—	48—49	1	1	—	—

Tabelle 16. B.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a		b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a		b	c
	1	2				1	2		
0—1	4153	4152	4202	—	5— 6	33	34	39	37
	—	(4217)	—	4266	6— 7	10	11	15	15
1—2	1736	1736	1646	1655	7— 8	6	6	5	5
2—3	634	633	644	643	8— 9	1	1	3	3
3—4	231	232	253	249	9—10	1	1	1	1
4—5	101	100	98	97					

Fall zulässig, da die vier ursprünglichen Reihen an verschiedenen Präparaten gemacht sind. Wenn sie daher für die zusammengesetzte Reihe eine in jeder Beziehung zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment bekommt, so dürfte hierbei der Zufall jedenfalls mitsprechen. Bei den einzelnen Serien selbst ist das Verteilungsgesetz weniger gut erfüllt. Doch dürfte, wie Mme Curie

Tabelle 17. A.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_5$ Sek.	a	b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen $^1/_5$ Sek.	a	b	c
0— 1	1018	1091	—	22—23	14	—	—
	(1078)	—	1112	23—24	15	—	—
1— 2	883	890	905	24—25	8	—	—
2— 3	784	726	737	25—26	8	—	—
3— 4	620	593	600	26—27	2	—	—
4— 5	498	483	488	27—28	2	—	—
5— 6	380	394	398	28—29	1	—	—
6— 7	307	322	323	29—30	4	—	—
7— 8	295	262	264	30—31	1	—	—
8— 9	205	214	215	31—32	—	—	—
9—10	177	175	175	32—33	2	—	—
10—11	155	142	142	33—34	—	—	—
11—12	102	116	116	34—35	1	—	—
12—13	86	95	94	35—36	2	—	—
13—14	89	77	77	36—37	1	—	—
14—15	72	64	62	37—38	—	—	—
15—16	49	51	51	38—39	1	—	—
16—17	45	42	41	39—40	—	—	—
17—18	29	34	34	40—41	—	—	—
18—19	27	28	28	41—42	—	—	—
19—20	13	23	22	42—43	—	—	—
20—21	18	19	18	43—44	1	—	—
21—22	7	15	15	44—45	—	—	—

Tabelle 17. B.

Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a	b	c	Dauer eines Zeitabstandes zwischen zwei Teilchen Sek.	a	b	c
0—1	3803	3783	—	4—5	62	64	63
	(3863)	—	3843	5—6	17	24	22
1—2	1364	1367	1374	6—7	4	8	9
2—3	504	494	491	7—8	4	3	3
3—4	163	178	176	8—9	1	1	1

ganz mit Recht bemerkt, bei ihr der Grund hierfür tatsächlich in dem mangelhaften Auflösungsvermögen ihrer Apparatur liegen. Ganz abgesehen von der nicht zulässigen Verarbeitung des Materials, würden aber auch die Messungen von Mme Curie, wenn man dieselben zu meinen eigenen Versuchen zum Vergleich heranzieht, keineswegs zu denselben im Widerspruch stehen. Denn die Versuche von Mme Curie sind an sehr schwachen Poloniumpräparaten ausgeführt. Daß bei derartigen Präparaten, auch wenn sie noch viel konzentrierter sind, als es die Präparate der Mme Curie

waren, aber Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment übereinstimmen, ist zweifellos und geht auch aus meinen Versuchen eindeutig mit großer Präzision hervor.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist also folgendes: Bei der Untersuchung über die Gültigkeit der Wahrscheinlichkeitsgesetze (Bateman, Marsden und Barratt) bei der Strahlung, die von einem Poloniumpräparat ausgesandt wird, bestätigt es sich, daß die Übereinstimmung mit der Theorie um so schlechter ist, je flächenstärker das Präparat ist. Es wird gezeigt, daß dieses schon früher gefundene Ergebnis nicht erklärt werden kann durch Rückstoßerscheinungen (Lawson) und ebensowenig nur durch ein Überschreiten des Auflösungsvermögens der Zählapparatur (Bothe). Vielmehr geht aus dem gegebenen Material eindeutig hervor, daß die Ursache wenigstens zum Teil im Präparat selbst (Poloniumpräparat + Blende) zu suchen ist. Aus den Versuchen auf die Zufälligkeit oder Nichtzufälligkeit des Zerfalls selbst zu schließen, ist jedoch nicht möglich, da immer nur ein verhältnismäßig enges Bündel aus der Gesamtstrahlung ausgeblendet und ausgezählt wurde. Deshalb erübrigt es sich zurzeit, näher auf andere mögliche Ursachen für das verschiedene Verhalten der Präparate einzugehen, da dazu Vorbedingung die Beantwortung der Frage ist, wie sich die Gesamtstrahlung eines Präparats, das ohne Anwendung von irgendwelchen Blenden untersucht wird, den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gegenüber verhält.

Anmerkung. Von Interesse dürfte hier noch der Hinweis auf einen scheinbar ähnlich liegenden Fall sein. Dieser ist gegeben in zwei experimentellen Untersuchungen The Svedbergs[1] und The Svedbergs und Katsuyi Inouyes[2] über kolloidale Lösungen, während die Theorie einer Abhandlung von M. v. Smoluchowski[3] entstammt. Die Untersuchungen wurden unternommen zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloidale Lösungen verschiedenen Konzentrationsgrades. Es wurde die in einem bestimmten Raumteil bei ultramikroskopischer Betrachtung sich zeigende zeitliche Verteilung von kolloidal gelösten Molekülen aufgenommen und statistisch verarbeitet. Das Verteilungsgesetz ist dann dasselbe wie das für die radioaktive Strahlung geltende Wahrscheinlichkeitsgesetz von Bateman. Das

[1] The Svedberg, ZS. f. phys. Chem. **73**, 547, 1910.
[2] The Svedberg und Katsuyi Inouye, ZS. f. phys. Chem. **77**, 145, 1911.
[3] M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904.

Resultat der erwähnten Arbeiten ist kurz folgendes: Bei sehr großer Verdünnung ist das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz genau gültig. Bei zunehmender Konzentration wird die Übereinstimmung zwischen Wahrscheinlichkeitsverteilung und Experiment schlechter, und zwar um so weniger gut, je konzentrierter die Lösungen sind; ein Ergebnis, das ohne weiteres mit der Annahme, daß sich die einzelnen Moleküle gegenseitig stören, erklärbar ist.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. v. Baeyer für die Unterstützung, die er der Arbeit in freundlichster Weise zuteil werden ließ, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Institut für Physik an der Landw. Hochschule zu Berlin.

Eine gittertheoretische Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit des Steinsalzkristalls[1].

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927.)

Ausgehend von der Anschauung, daß die elektrolytische Leitfähigkeit der Kristalle — jedenfalls derer vom NaCl-Typ — auf der Fähigkeit der Ionen beruht, „Platzwechsel" im Gitter vorzunehmen, wird unter vereinfachenden Annahmen eine quantitative Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit entwickelt. Die Ergebnisse stellen den experimentellen Verlauf der Leitfähigkeit von NaCl mit der Temperatur in befriedigender Weise dar.

1. Einleitung und Ziel. Bei der Leitfähigkeit fester Stoffe unterscheidet man bekanntlich zwischen metallischer oder Elektronenleitfähigkeit und elektrolytischer oder Ionenleitfähigkeit, je nachdem freie Elektronen oder Ionen die Träger der transportierten elektrischen Ladung sind. Die vorliegende Untersuchung bezieht sich ausschließlich auf elektrolytische Leitung, bei der der Elektrizitätstransport durch Ionen erfolgt. Sie ist außerdem speziell auf Kristalle zugeschnitten, die ein Kristallgitter vom Typ des Steinsalzgitters aufweisen, da dieses Kristallgitter eine besonders einfache und übersichtliche theoretische Behandlung gestattet. Da von allen Kristallen, die diesem Gittertyp angehören, nur für NaCl ausreichende experimentelle Daten der Leitfähigkeit vorhanden sind, ist der Vergleich der vorliegenden Theorie mit der Erfahrung vorläufig nur an diesem einen Stoff möglich. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die theoretische Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Steinsalz, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von der experimentellen Seite ist in letzter Zeit unsere Kenntnis der Ionenleitung der Kristalle besonders von Joffé[2] gefördert worden, der vor allem auch die Ladungs- und Polarisationserscheinungen durch Ausbildung von elektrischen Doppelschichten und Raumladungen beim Elektrizitätsdurchgang durch Kristalle geklärt hat.

Speziell für NaCl liegen neuere Messungen der Leitfähigkeit vor von v. Rautenfeld[3] in einem Temperaturgebiet von 630 bis 800° C und von v. Seelen[4] im Temperaturgebiet 20 bis 500°. Die Ionenleitfähigkeit,

---

[1] Vorgetragen auf der Gautagung der D. Phys. Ges. in Freiburg i. B. im Juni 1927.

[2] A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

[3] F. v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. **72**, 617, 1923.

[4] D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924.

die ja einen sehr hohen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, steigt bei NaCl von $2 \cdot 10^{-17}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 20° auf $4 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 500°, also in einem Temperaturbereich von noch nicht 500° auf das 20 milliardenfache. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit läßt sich, wie auch bei anderen Kristallen, durch die Beziehung darstellen:

$$\varkappa = C_1 e^{-\frac{C_2}{T}}, \tag{1}$$

wo T die absolute Temperatur und C_1 und C_2 Konstanten sind.

Es ist klar, daß eine Größe, die bei einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit über ein so großes Intervall gemessen ist, nicht nach der Genauigkeit ihres Absolutwertes, sondern nur nach der Genauigkeit ihres Logarithmus beurteilt werden darf. Daher benutzt man besser die logarithmierte Form der Gleichung (1):

$$\ln \varkappa = C_1 - \frac{C_2}{T}. \tag{1'}$$

Mit dieser Form soll später auch das theoretische Ergebnis verglichen werden.

Von theoretischer Seite ist die Ionenleitung der Kristalle noch recht ungeklärt. Es stehen sich hier hauptsächlich zwei Anschauungen gegenüber. Die „Platzwechseltheorie", die auf v. Hevesy zurückgeht, stellt sich den Elektrizitäts- und Materietransport im Kristallgitter so vor, daß die Ionen die bei tiefen Temperaturen nur kleine Schwingungen um feste Ruhelagen ausführen können, mit steigender Temperatur allmählich die Möglichkeit bekommen, von diesen Ruhelagen auf benachbarte Ruhelagen überzuspringen, also etwa mit benachbarten Ionen den Platz zu tauschen. Diese Fähigkeit werden natürlich nur die ganz wenigen Ionen haben, deren Energie weit über den Durchschnitt hinausragt, deren Zahl aber — entsprechend der mit der Temperatur veränderlichen Energieverteilung unter den Ionen — rapide mit steigender Temperatur zunimmt. Diese „platzwechselnden" Ionen im Gitter sind verantwortlich für die elektrolytische Leitfähigkeit, wie übrigens auch für die Selbstdiffusion der Kristalle. Vor kurzem hat Frenkel[1] diese Vorstellung etwas modifiziert, indem er sich den Platzwechsel nicht direkt, sondern auf dem Umweg über einen sogenannten „Zwischengitterraum" vor sich gehen denkt, in den die Ionen aus regulären Ruhelagen übertreten, sich darin längere Zeit aufhalten — wobei sie um „irreguläre" Ruhelagen des „Zwischengitterraumes" schwingen — und endlich bei Gelegenheit

[1] J. Frenkel, ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926; siehe auch **26**, 137, 1924.

wieder auf andere, gerade freie, reguläre Gitterplätze zurückgehen können. Auf dieser Grundlage hat Frenkel auch die einzige analytische Theorie der Selbstdiffusion in Kristallen, die bis jetzt existiert, aufgebaut. Der „Zwischengitterraum" und die „irregulären Ruhelagen" sind jedoch in der Frenkelschen Theorie noch etwas reichlich Problematisches, da sie zunächst in keinerlei Beziehung zu der Bornschen Vorstellung vom Kristallgitter stehen.

Im Gegensatz zur „Platzwechseltheorie" ist Smekal[1] der Ansicht, daß einem Kristall, der ein streng homogenes, ungestörtes Laue-Bornsches Kristallgitter besitzt, überhaupt keine Selbstdiffusion und keine Ionenleitfähigkeit zuzuschreiben, daß vielmehr die beobachtete Leitfähigkeit nur auf die Abweichung des „Realkristalls" vom „Idealkristall" zurückzuführen sei. Die wirklichen Kristalle („Realkristalle" nach Smekal) sind ja bekanntlich nicht streng homogen, sondern besitzen ein submikroskopisches Netz von Poren oder Kapillarspalten, die viele Kristalleigenschaften, wie Zerreißfestigkeit (Zwicky)[2], elektrische Durchbruchsfeldstärke (Rogowski)[3] u. a. um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber den zu erwartenden Werten beim „Idealkristall" verschieben. Die Selbstdiffusion und Ionenleitung soll nun nach Smekal nur bedingt sein durch die Ionenbeweglichkeit an den „inneren" Oberflächen dieser Kristallporen.

Die vorliegende Arbeit geht darauf aus, zu zeigen, daß man unter Zugrundelegung der ursprünglichen Hevesyschen Anschauung und unter Einführung stark idealisierender Annahmen für die Wärmebewegung im Kristallgitter — die denen ähnlich sind, die ich in einer früheren Arbeit[4] zur theoretischen Klärung des Schmelzvorganges verwandte — die Ionenleitfähigkeit des Steinsalzes quantitativ in ihrer Temperaturabhängigkeit ziemlich richtig herausbekommt, ohne der Frenkelschen Anschauung des „Zwischengitterraumes" beizutreten, und ohne von den Smekalschen Kristallporen Gebrauch zu machen.

2. Die vereinfachenden Annahmen. Da die Wärmebewegung in Kristallgittern, sowie die Amplituden der Schwingungen nicht mehr als sehr klein gelten können — und dies ist bei allen Erscheinungen der Selbstdiffusion, Ionenleitfähigkeit, des Schmelzens usw. der Fall —, sehr kompliziert ist, und man eine entwickelte Theorie oder auch nur eine

[1] A. Smekal, ZS. f. Phys. **36**, 288, 1926.
[2] F. Zwicky, Phys. ZS. **24**, 131, 1923.
[3] W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **18**, 123, 1927.
[4] W. Braunbek, ZS. f. Phys. **38**, 549, 1926.

anschauliche Vorstellung dieser Wärmebewegung noch nicht besitzt, ist es nötig, stark vereinfachende Annahmen einzuführen. Damit wird natürlich von vornherein auf eine exakte Beschreibung der Erfahrungstatsachen verzichtet, aber man kann hoffen, wenigstens mit einer gewissen Näherung die experimentellen Tatsachen zu deuten.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich zur Erklärung des Schmelzvorganges die ungeordnete Wärmebewegung des NaCl-Kristallgitters einfach durch eine geordnete ersetzt, nämlich durch Schwingungen des Na-Gitters gegen das Cl-Gitter, wobei beide Teilgitter in sich starr gedacht waren. Diese sehr rohe Annäherung genügt nun offenbar für eine Erklärung der Ionenleitfähigkeit nicht. Denn ein so idealisierter NaCl-Kristall hätte bis zum Schmelzpunkt die Leitfähigkeit Null, da erst beim Schmelzen ein Durcheinandergleiten der beiden Teilgitter stattfinden soll.

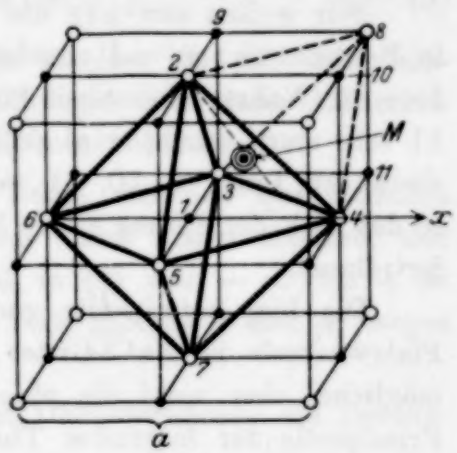


Fig. 1.

Wir wollen daher hier die Näherung einen Schritt weitertreiben, indem wir nicht die ganzen Na- bzw. Cl-Teilgitter starr denken, sondern die Energie statistisch auf die einzelnen Ionen verteilen. Die Idealisierung soll nur darin bestehen, daß wir die Schwingungen der Ionen als linear annehmen, da elliptische Schwingungen zu komplizierte Bedingungen für den Sprung eines Ions ergeben würden. Die linearen Schwingungen der Ionen sollen im übrigen auf alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt sein.

Ferner machen wir Gebrauch von der experimentellen Tatsache, daß im NaCl-Gitter sich nur die Na-Ionen an der elektrischen Leitung beteiligen[2]. Wir vereinfachen also das Problem dahin, daß wir überhaupt nur die Bewegung der Na-Ionen ins Auge fassen und die Cl-Ionen an ihren Gitterplätzen festgehalten denken.

Endlich müssen wir uns noch ein geometrisches Bild von der Art der Sprünge machen, durch die die Na-Ionen ihren Platz im Gitter verlassen können. Im NaCl-Gitter (Fig. 1) liegt jedes Na-Ion (1) im Mittelpunkt eines Oktaeders aus sechs Cl-Ionen (2 bis 7). Führen wir das Na-Ion auf irgend einem — entsprechend unserer Annahme linearer Schwingungen geradlinigen — Wege aus dem Cl-Oktaeder hinaus, so muß

[1] W. Braunbek, l. c.
[2] Siehe z. B. D. v. Seelen, l. c.

es dabei eine gewisse Schwellenenergie φ überschreiten, die vom Wege abhängt. Die geringste Schwellenenergie liegt nun auf den acht gleichberechtigten Wegen, die durch die Mittelpunkte der Oktaederflächen führen. Auf diesen Wegen wird also das Na-Ion vorzugsweise seine Ruhelage (1) verlassen. Tritt es z. B. im Mittelpunkt M durch die Oktaederfläche 234, so gelangt es ins Innere eines Tetraeders 2348 von Cl-Ionen — man könnte vielleicht mit allem Vorbehalt diesen Raum mit dem Frenkelschen Zwischengitterraum in eine gewisse Parallele setzen — und kann von da aus ohne wesentlichen weiteren Energieaufwand durch eine der drei übrigen Tetraederflächen auf einen der Plätze 9, 10 oder 11 springen, wenn einer dieser Plätze frei ist. Damit hat es dann seine neue Ruhelage erreicht.

Wir wollen nun nur die Sprungwahrscheinlichkeit des Na-Ions (1) in Betracht ziehen und annehmen, daß durch einen Sprung dieses einen Ions die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung z. B. eines der Ionen 9, 10, 11 sehr stark erhöht wird, daß sozusagen das Ion 1 durch seinen Sprung eines der Ionen 9, 10, 11 verdrängt, und dieses wieder ein weiteres, so daß sich der Sprung eines Ions automatisch durch den ganzen Kristall fortpflanzt.

Die hier entwickelte geometrische Vorstellung von der Art des Platzwechsels im NaCl-Gitter ist nicht zwingend und nicht die einzig mögliche, aber wohl die plausibelste, die man sich machen kann. Das Prinzipielle der folgenden Theorie hängt außerdem von den speziellen geometrischen Grundannahmen nur wenig ab.

3. Die Energieverteilung und Sprungwahrscheinlichkeit der Na-Ionen. Um die Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels eines Na-Ions anzugeben, müssen wir wissen, welcher Bruchteil der Na-Ionen eine größere Energie als φ hat, d. h. wir müssen die statistische Energieverteilung der Na-Ionen kennen.

Wir benutzen hierzu das Resultat der — klassischen — Statistik, daß die Wahrscheinlichkeit $w_1 d\varepsilon$ dafür, daß ein harmonischer linearer Oszillator — als den wir ja unser Na-Ion auffassen — im Temperaturgleichgewicht eine Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzt,

$$w_1 d\varepsilon = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \tag{2}$$

ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß seine Energie größer als φ ist, ist somit:

$$w_2 = \int_{\varphi}^{\infty} w_1 d\varepsilon = e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \tag{3}$$

Um hieraus die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges zu erhalten, müssen wir noch über alle Richtungen des Raumes mitteln, da ja φ von der Richtung abhängt. Wir erhalten so für die Sprungwahrscheinlichkeit:

$$w_3 = \frac{1}{4\pi}\int w_2\, d\omega = \frac{1}{4\pi}\int e^{-\frac{\varphi}{kT}}\, d\omega, \tag{4}$$

wenn $d\omega$ das Raumwinkelelement bedeutet.

Da nun die Sprungwahrscheinlichkeit sich infolge der e-Potenz eng um die acht Stellen kleinster Schwellenenergie zusammendrängt, brauchen wir die Integration nur in der Nachbarschaft dieser acht Richtungen auszuführen und können hierfür φ in eine Reihe entwickeln:

$$\varphi = \varphi_0\,(1 + c\,(\alpha^2 + \beta^2) + \cdots), \tag{5}$$

wo φ_0 das Minimum der Schwellenenergie in einer der acht Minimumrichtungen und α und β die Winkelabweichungen von dieser Minimumrichtung in zwei zueinander senkrechten Ebenen bedeutet.

Näherungsweise können wir diese Reihe mit den quadratischen Gliedern abbrechen, können außerdem $d\omega$ durch $d\alpha d\beta$ ersetzen, und endlich ohne großen Fehler das Integral in (4) von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken, da die weit außen liegenden Teile (großes α und β) wegen der e-Potenz fast nichts beitragen.

So wird aus (4) für jede der acht Oktaederflächen die Sprungwahrscheinlichkeit:

$$w_3 = \frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varphi_0 + c\varphi_0(\alpha^2+\beta^2)}{kT}}\, d\alpha\, d\beta$$

$$= \frac{1}{4\pi}\, e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{c\varphi_0\alpha^2}{kT}}\, d\alpha \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{c\varphi_0\beta^2}{kT}}\, d\beta. \tag{6}$$

Die beiden letzten Integrale haben als Fehlerintegrale je den Wert $\sqrt{\frac{\pi kT}{c\varphi_0}}$, und wir erhalten:

$$w_3 = \frac{kT}{4c\varphi_0}\, e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}. \tag{7}$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Na-Ion während seiner Schwingungsdauer τ durch eine bestimmte Oktaederfläche hindurchspringt.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung überhaupt während einer Sekunde, oder der Bruchteil der pro Sekunde springenden Ionen, ist damit:

$$w = 8 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot w_3 = \frac{2kT}{c\varphi_0\tau} e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}. \tag{8}$$

4. Theorie der Selbstdiffusion und Ionenleitfähigkeit. Befindet sich der NaCl-Kristall nicht in einem äußeren elektrischen Feld, so kommen Sprünge in allen Richtungen, insbesondere also nach rechts und nach links in Fig. 1 gleich häufig vor. Es findet also kein einseitiger Transport von Materie oder Elektrizität, sondern nur eine Diffusion der Na-Ionen im Gitter statt. Sobald wir jedoch ein äußeres elektrisches Feld, z. B. in Richtung $1 \rightarrow 4$ (Fig. 1), wirken lassen, werden Sprünge in Richtung des Feldes häufiger sein als Sprünge in entgegengesetzter Richtung; es bewegt sich ein Überschuß von Na-Ionen in Richtung des Feldes; wir haben Ionenleitung.

Die Konstante D der Selbstdiffusion können wir leicht aus Gleichung (8) erhalten. Diese Konstante ist definiert durch die Gleichung:

$$n_x = -D\frac{\partial N}{\partial x}, \tag{9}$$

wo n_x den in der x-Richtung pro cm² Querschnitt und pro Sekunde durch den Querschnitt wandernden Überschuß einer bestimmten Art von Ionen bedeutet, und N die Konzentration (Anzahl pro cm³) dieser Ionen Die bestimmte Art von Ionen, die im Kristall ein Konzentrationsgefälle $\frac{\partial N}{\partial x}$ haben sollen, wollen wir uns irgendwie markiert denken, um sie von den gewöhnlichen Na-Ionen zu unterscheiden. Es sei z. B. der Bruchteil α aller Na-Ionen so markiert, wobei α sich in der x-Richtung ändert. Wir betrachten nun einen Querschnitt S durch den Kristall senkrecht zur x-Richtung [parallel einer (001)-Ebene.]

Für eine Wanderung durch diesen Querschnitt kommen nur die Na-Ionen der zwei dem Querschnitt S benachbarten (001)-Ebenen in Betracht. Jede dieser beiden Schichten enthält pro cm² $\frac{2}{a^2}$ Na-Ionen (a Würfelkante des Na-Teilgitters), es ist also die Anzahl markierter Na-Ionen:

in Schicht links von S: $\frac{2}{a^2}\alpha_0$,

in Schicht rechts von S: $\frac{2}{a^2}\left(\alpha_0 + \frac{a}{2}\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)$.

Von allen Na-Ionen springt nun nach Gleichung (7) in einer Sekunde je der Bruchteil $\frac{w}{2}$ nach rechts und nach links. Es springen also von den markierten Ionen von links nach rechts durch den Querschnitt S:

$$\frac{2}{a^2}\,\alpha_0 \cdot \frac{w}{2},$$

von rechts nach links:

$$\frac{2}{a^2}\left(\alpha_0 + \frac{a}{2}\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)\frac{w}{2}.$$

Der Überschuß nach rechts beträgt also pro cm² und Sekunde:

$$n_x = -\,w\,\frac{1}{2a}\,\frac{\partial \alpha}{\partial x}.$$

Die Anzahl der Na-Ionen pro cm³ ist nun $\frac{4}{a^3}$, die Konzentration der markierten Ionen also:

$$N = \alpha\,\frac{4}{a^3}.$$

Die Gleichungen (8) und (9), in (6) eingesetzt, liefern:

$$-\,w\,\frac{1}{2a}\,\frac{\partial \alpha}{\partial x} = -\,D\,\frac{4}{a^3}\,\frac{\partial \alpha}{\partial x};$$

$$D = \frac{a^2}{8}\,w = \frac{a^2 k T}{4 c \varphi_0 \tau}\,e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}. \tag{10}$$

Dieser Ausdruck für die Selbstdiffusionskonstante hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einer auf ganz andere Weise abgeleiteten Formel von Frenkel[1], bei der φ_0 die Bedeutung der Schmelzwärme hat, während nach meiner Theorie des Schmelzvorganges[2] φ_0 ungefähr die dreieinhalbfache Schmelzwärme sein müßte.

Da die Messung der Selbstdiffusionskonstanten D nicht direkt gelingt (mit Ausnahme von Messungen v. Hevesys[3] an radioaktivem $PbCl_2$), sondern diese rückwärts aus der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit berechnet zu werden pflegt, wollen wir auf einen Vergleich der Formel (10) mit der Erfahrung verzichten und gleich den Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit ableiten.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst finden, in welchem Verhältnis ein Ionensprung in Richtung des angelegten Feldes wahrschein-

---

[1] J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 137, 1924.
[2] W. Braunbek, l. c. S. 558 und 560.
[3] G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **2**, 148, 1920.

licher ist als ein Sprung in entgegengesetzter Richtung. Besteht ein äußeres elektrisches Feld E in der x-Richtung [senkrecht zur (001)-Ebene], so überlagert sich der potentiellen Energie eines Na-Ions noch die vom Feld herrührende potentielle Energie

$$-Eex,$$

wo e — in den Formeln nicht zu verwechseln mit der Basis e der natürlichen Logarithmen — die Ladung eines Na-Ions, also das elektrische Elementarquantum bedeutet. Fig. 2 möge diese Überlagerung veranschaulichen. Es ist ersichtlich, daß jetzt die Potentialschwelle φ_0 in Richtung des Feldes erniedrigt ist auf $\varphi_0 - Ee\frac{a}{6}$, die in entgegengesetzter Richtung aber erhöht auf $\varphi_0 + Ee\frac{a}{6}$, da das Ion bis zur Potentialschwelle (Oktaederflächenmittelpunkt) die Strecke $\frac{a}{6}$ in Richtung des Feldes zurücklegt.

Während also nach Gleichung (8) die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges nach rechts und nach links gleich groß $= \frac{w}{2}$ war, müssen wir nun zwischen einer Wahrscheinlichkeit w_+ für einen Sprung in Richtung des Feldes und einer Wahrscheinlichkeit w_- in entgegengesetzter Rich-

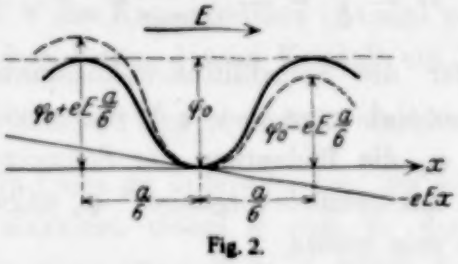


Fig. 2.

tung unterscheiden. Für diese beiden Wahrscheinlichkeiten erhalten wir, indem wir in Gleichung (8) das φ_0 durch

$$\left(\varphi_0 - \frac{a}{6}Ee\right) \text{ bzw. } \left(\varphi_0 + \frac{a}{6}Ee\right)$$

ersetzen:

$$\left.\begin{aligned} w_+ &= \frac{kT}{c\varphi_0\tau}\, e^{-\frac{\varphi_0 - \frac{a}{6}Ee}{kT}}, \\ w_- &= \frac{kT}{c\varphi_0\tau}\, e^{-\frac{\varphi_0 + \frac{a}{6}Ee}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir wollen uns nun auf so schwache Felder beschränken, daß $\frac{a}{6} E e$ klein ist gegen φ_0*. Nur in diesem Falle wird nämlich die Differenz der Wahrscheinlichkeiten w_+ und w_- und damit der Strom dem Felde E proportional, d. h. nur in diesem Falle gilt das Ohmsche Gesetz.

Unter dieser einschränkenden Bedingung können wir die e-Potenz entwickeln:

$$e^{-\frac{\varphi_0 \mp \frac{a}{6} E e}{kT}} = e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} e^{\pm \frac{aEe}{6kT}} \approx e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \left(1 \pm \frac{aEe}{6kT}\right).$$

Damit erhalten wir aus Gleichung (11):

$$\left.\begin{aligned} w_+ &= \frac{kT}{c \varphi_0 \tau} e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \left(1 + \frac{aEe}{6kT}\right), \\ w_- &= \frac{kT}{c \varphi_0 \tau} e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \left(1 - \frac{aEe}{6kT}\right). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

w_+ und w_- sind nun die Bruchteile aller Na-Ionen, die pro Sekunde in Richtung des Feldes bzw. entgegengesetzt einen Sprung ausführen. Wir betrachten nun wieder, ähnlich wie bei der Selbstdiffusion, die Ionen, die von den dem Querschnitt S benachbarten (001)-Netzebenen durch den Querschnitt S springen. Das Feld wirke in der $+x$-Richtung. Dann springen von der Netzebene links pro Sekunde und cm²

$$\frac{2}{a^2} w_+$$

Na-Ionen nach rechts durch den Querschnitt S, da $\frac{2}{a^2}$ die Anzahl von Na-Ionen im cm² der Netzebene ist. Von der Netzebene rechts springen ebenso

$$\frac{2}{a^2} w_-$$

pro Sekunde und cm² nach links durch den Querschnitt S. Der Überschuß in der $+x$-Richtung ist also:

$$\frac{2}{a^2} (w_+ - w_-),$$

und da jedes Na-Ion die Ladung e transportiert, ist die Stromdichte:

$$j = \frac{2e}{a^2} (w_+ - w_-)$$

---

* Das dem φ_0 nach der Gleichung $\frac{a}{6} E_0 e = \varphi_0$ entsprechende Feld E_0 wäre von der Größenordnung 10^8 Volt/cm, so daß die oben genannte einschränkende Bedingung für alle praktisch erzielbaren Feldstärken voll erfüllt ist.

oder mit der Gleichung (12):

$$j = \frac{2Ee^2}{3\tau ac\varphi_0}\, e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}. \tag{13}$$

Nun ist die Leitfähigkeit $\varkappa$ definiert durch die Gleichung:

$$j = \varkappa E.$$

Wir erhalten also für die Ionenleitfähigkeit den endgültigen Ausdruck

$$\varkappa = \frac{2e^2}{3\tau ac\varphi_0}\, e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}, \tag{14}$$

oder in logarithmierter Form:

$$\ln \varkappa = \ln \frac{2e^2}{3\tau ac\varphi_0} - \frac{\varphi_0}{kT}. \tag{15}$$

5. Der Vergleich mit der Erfahrung. In Gleichung (15) haben wir einen Ausdruck für die Leitfähigkeit gewonnen, der die Form

$$\ln \varkappa = C_1 - \frac{C_2}{T} \tag{16}$$

hat, d. h. dieselbe Form, durch die sich nach Gleichung (1') die empirischen Ergebnisse darstellen lassen. Es handelt sich nur noch um einen Vergleich der Konstanten C_1 und C_2 mit der Erfahrung.

Zu diesem Zwecke müssen wir C_1 und C_2 zahlenmäßig berechnen. Die Größen e, a und k sind genau bekannt:

$$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.},$$
$$a = 5{,}63 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$
$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \text{ Erg/Grad}.$$

Dagegen sind die Größen τ, c und φ_0 nicht ohne weiteres anzugeben und bedürfen noch einer gesonderten Betrachtung.

a) Die Schwingungsdauer τ. Unter τ ist bei wirklichen Schwingungen die Dauer einer vollen Schwingung zu verstehen. In den Fällen, wo ein Sprung des Ions stattfindet, ist die entsprechende Größe die doppelte Zeit, die vom Durchlaufen der ursprünglichen Ruhelage bis zum Durchlaufen der neuen Ruhelage vergeht. Diese Zeit ist offenbar stark abhängig von der Energie des springenden Ions. Sie wird unendlich, wenn die Energie des springenden Ions exakt gleich der Schwellenenergie φ ist, denn dann bleibt das Ion auf dem Potentialbuckel mit der Geschwindigkeit Null stecken. Für kleinere und größere Energien nimmt τ rasch ab, und für verschwindend kleine Energie wird τ identisch mit der zur ultraroten Reststrahlfrequenz gehörigen Eigenschwingung τ_0. Den qualitativen Verlauf von τ mit der Schwingungsenergie ε des Ions

zeigt Fig. 3. Für die Sprünge in Frage kommen hauptsächlich Ionen, deren Energie etwas größer als φ ist. Die mittlere Schwingungsdauer — oder besser Sprungdauer — $\bar{\tau}$ dieser Sprünge, die durch die Gleichung

$$\bar{\tau} = \frac{\int_{\varphi}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_{\varphi}^{\infty} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon} \tag{17}$$

definiert wäre, ist also jedenfalls größer als τ_0. Ihr genauer Wert ließe sich nach Gleichung (17) nur angeben, wenn die genaue Abhängigkeit des τ von ε bekannt wäre. Eine Abschätzung von τ ist z. B. möglich

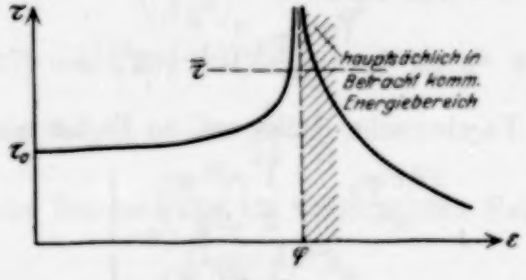


Fig. 3.

auf Grund der Annahmen, die ich in meiner Arbeit über den Schmelzvorgang[1] für den Potentialverlauf der Gitterverschiebung benutzte. Nach diesen Annahmen wäre

$$\tau = \frac{2}{\pi} \tau_0 \sqrt{\frac{\varphi}{\varepsilon}} \int_0^{\pi/2} \frac{dv}{\sqrt{1 - \frac{\varphi}{\varepsilon} \sin^2 v}}, \tag{18}$$

und eine graphische Auswertung der Gleichung (17) liefert τ etwas temperaturabhängig und für 100° C:

$$\bar{\tau} \approx 2\,\tau_0. \tag{19}$$

Da diese Rechnungen aber recht unsicher sind, wollen wir uns damit begnügen, größenordnungsmäßig einfach statt τ den Wert von τ_0 einzusetzen, es ist nur zu beachten, daß damit jedenfalls das theoretische C_1 der Gleichung (16) zu groß ausfällt. Die Eigenschwingungsdauer τ_0 der Na-Ionen gegen die Cl-Ionen ist im Na-Cl-Gitter:

$$\tau_0 = 2{,}1 \cdot 10^{-13}\ \text{sec}.$$

[1] W. Braunbek, l. c.

b) Die Potentialkrümmung c. Die „Krümmung“ c des Gitterpotentials an der Stelle des verschobenen Na-Ions (Lage M in Fig. 1) ist definiert durch Gleichung (5):

$$\varphi = \varphi_0 + c\,\varphi_0\,(\alpha^2 + \beta^2) + \cdots$$

Wir wollen nun eine kleine Verschiebung der Lage M in der Oktaederebene 234 (Fig. 1) ξ nennen, z. B. die Verschiebung in Richtung $M \to 2$. Die dazu senkrechte Verschiebung in der Oktaederebene soll η heißen. Dann ist, da die Entfernung $1 \to M = \frac{a}{6}\sqrt{3}$ ist:

$$\alpha = \frac{\xi}{\frac{a}{6}\sqrt{3}} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\eta}{\frac{a}{6}\sqrt{3}}.$$

Gleichung (5) schreibt sich dann:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{12\,c\,\varphi_0}{a^2}\,(\xi^2 + \eta^2) + \cdots$$

Faßt man dies als Taylorsche Reihe auf, so findet man

$$\left.\begin{aligned} \frac{12\,c\,\varphi_0}{a^2} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2}\right)_0, \\ c &= \frac{a^2}{24}\cdot\frac{1}{\varphi_0}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2}\right)_0, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

wo φ_0 der Potentialunterschied zwischen Lage 1 und Lage M ist (Schwellenenergie), und der Differentialquotient im Punkt M zu nehmen ist.

Ist das Kraftgesetz der Ionen im Na-Gitter:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= -\frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^8} \quad \text{für ungleichnamige Ionen,} \\ \psi &= +\frac{e^2}{r} - \frac{1}{2}\frac{b}{r^8} \text{ für gleichnamige Ionen}^1 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

bekannt, so läßt sich das Gitterpotential in irgend einer Anordnung durch Summierung finden in der Form:

$$\Psi = -C\frac{e^2}{a} + C'\frac{b}{a^8}. \tag{22}$$

Aus der Forderung, daß in der Normalanordnung (Potential Ψ_1) Gleichgewicht bestehen soll, also

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial a} = 0$$

sein muß, ergibt sich:

$$b = C''\,e^2\,a^7, \tag{23}$$

[1] Siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes.

so daß irgend ein Potential der Form (25), z. B. auch die Schwellenenergie φ_0, auf die Form gebracht werden kann:

$$\varphi_0 = \bar{C}\,\frac{e^2}{a}. \tag{24}$$

Der zweite Differentialquotient ergibt sich nach Gleichung (24):

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\cos^2(r,\xi) = -2\,\frac{e^2}{r^3}\cos^2(r,\xi) + 72\,\frac{b}{r^{10}}\cos^2(r,\xi) \tag{25}$$

für ungleichnamige und entsprechend für gleichnamige Ionen.

Die Summierung über das ganze Gitter liefert hier unter Berücksichtigung von (26) für $\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}\right)_0$ die Form:

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}\right)_0 = \bar{\bar{C}}\,\frac{e^2}{a^3}. \tag{26}$$

Setzt man (27) und (29) in (23) ein, so wird

$$c = \frac{1}{24}\cdot\frac{\bar{\bar{C}}}{\bar{C}}. \tag{27}$$

Die numerische Summierung im vorliegenden Fall liefert:

$$\bar{C} = 1{,}02,$$
$$\bar{\bar{C}} = 203,$$

also nach (30):

$$c = 8{,}3.$$

c) Die Schwellenenergie φ_0. Da eine direkte gittertheoretische Berechnung der minimalen Schwellenenergie φ_0 bei unserer heutigen Kenntnis der Atomkräfte und der Art der Gitterschwingungen einen viel zu ungenauen Wert liefern würde, wollen wir die Größe φ_0 indirekt aus der Schmelztemperatur entnehmen, die ich früher schon [1] auf diese Größe zurückgeführt habe.

Nach Gleichung (11) meiner Arbeit über den Schmelzvorgang [1] ist im binären Ionengitter ($n = 2$) die Schmelztemperatur:

$$T_{sm} = \frac{A}{3R}\cdot 0{,}31 = 0{,}103\,\frac{A}{R}. \tag{28}$$

Dabei ist A die Schwellenenergie pro Mol, also:

$$\frac{A}{R} = \frac{\varphi_0}{k}. \tag{29}$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{\varphi_0}{R} = 9{,}7\,T_{sm}, \tag{30}$$

[1] W. Braunbek, l. c.

und die Gleichung (15) für die Leitfähigkeit geht über in:

$$\ln \varkappa = \ln \frac{e^2}{14{,}6\,\tau_0\, a\, c\, k\, T_{sm}} - 9{,}7\,\frac{T_{sm}}{T}. \tag{31}$$

Setzt man hierin die Werte der Größen e, τ_0, a, c und k sowie den Schmelzpunkt des Steinsalzes, $T_{sm} = 1073$, ein, so erhält man die Konstanten C_1 und C_2 der Leitfähigkeitsformel zu:

$$C_1 = \ln \frac{e^2}{14{,}6\,\tau_0\, a\, c\, k\, T_{sm}} = 27{,}7,$$

$$C_2 = 9{,}7\; T_{sm} = 10\,400.$$

Zum Vergleich mit diesem theoretischen Ergebnis seien die Messungen von v. Seelen[1] herangezogen, die im Temperaturgebiet 20 bis 500° C sich ziemlich gut durch die Formel

$$\ln \varkappa = 25{,}9 - \frac{10\,700}{T} \tag{32}$$

darstellen lassen. Wie weit diese empirische Formel den Messungen gerecht wird, zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1.

t^0	T^0	$\ln \varkappa$ gemessen von v. Seelen[1]	$\ln \varkappa$ nach Gleichung (32)
20	293	− 10,8	− 10,6
100	373	− 2,7	− 2,8
200	473	+ 3,0	+ 3,3
300	573	+ 6,3	+ 7,2
400	673	+ 9,3	+ 10,0
500	773	+ 12,9	+ 12,1

Die Messungen der Leitfähigkeit des Steinsalzes von v. Rautenfeld[2] im Temperaturgebiet 630 bis 800° C zeigen schon beträchtliche Abweichungen nach oben von der Formel (32), die sich übrigens schon bei den hohen Temperaturen der Seelenschen Messungen bemerkbar machen und wohl mit der Annäherung an den Schmelzpunkt zusammenhängen.

Da die bei mäßigen Temperaturen herrschende Gesetzmäßigkeit (32) zweifellos einfacheren Verhältnissen entspricht, seien die durch sie aus-

[1] Die Seelenschen Meßergebnisse sind hier auf das elektrostatische CGS-System umgerechnet.

[2] F. v. Rautenfeld, l. c.

gedrückten Seelenschen Messungen allein zum Vergleich mit unseren theoretischen Ergebnissen herangezogen.

Dieser Vergleich liefert:

$$\left.\begin{aligned} \ln \varkappa &= 25{,}9 - \frac{10700}{T} \text{ (experimentell)}, \\ \ln \varkappa &= 27{,}7 - \frac{10400}{T} \text{ (theoretisch)}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Die Theorie liefert also außer der richtigen Form der Temperaturabhängigkeit deren Betrag (Konstante C_2) auf wenige Prozente richtig, während sie den Absolutwert der Leitfähigkeit (Konstante C_1) nur größenordnungsmäßig ungefähr richtig wiedergeben kann. (Die Differenz 1,8 im natürlichen Logarithmus entspricht einer Diskrepanz der $\varkappa$-Werte um einen Faktor 6.) Die Theorie liefert, wie die Gleichungen (33) zeigen, die Leitfähigkeit zu hoch. Ein Teil des Unterschiedes läßt sich darauf zurückführen, daß, wie schon früher ausgeführt, die benutzte Schwingungsdauer τ_0 sicher zu klein ist. Wenn aber die früher ausgeführte Überschlagsrechnung richtig ist, die die „effektive" Schwingungsdauer zu ungefähr $2\,\tau_0$ ergab, so bleibt immer noch ein Faktor 3 übrig, der eben auf die Unzulänglichkeit der zugrunde gelegten modellmäßigen Verstellungen zu schieben ist.

Befriedigend ist die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung für die Konstante C_2, die von den speziellen Modellvorstellungen ja sehr weitgehend unabhängig ist, und in deren Berechnung eigentlich nur die Voraussetzung eingeht, daß für den Platzwechsel bei der Ionenleitung im wesentlichen dieselbe Schwellenenergie φ_0 maßgebend ist, wie für den Platzwechsel beim Schmelzen. Diese Vorstellung scheint mir durch die numerische Übereinstimmung von C_2 eine wertvolle Stütze erhalten zu haben.

Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der auf Grund der Platzwechseltheorie berechneten und der beobachteten Leitfähigkeit scheint weiter darauf hinzuweisen, daß — mindestens für Kristalle vom Na-Cl-Typ — die Smekalschen Gitterporen keine wesentliche Rolle für die Größe der elektrolytischen Leitfähigkeit spielen, und daß jedenfalls kein zwingender Grund dafür besteht, diese Gitterporen allein für die Leitfähigkeit verantwortlich zu machen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Zur Frage der azimutalen Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgenstrahlung.

Von **W. Friedrich** und **G. Goldhaber** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Vermittels einer Ionisationsmethode wird die Intensitätsverteilung der Streustrahlung, die unter dem Einfluß einer harten Röntgenstrahlung (200 kV, 2 mm Cu-Filter) entsteht, gemessen. Der Vergleich der experimentellen Verteilung mit der Theorie zeigt, daß eine relativ gute Übereinstimmung mit der Theorie von Compton vorhanden ist.

Die Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgenstrahlen hat durch die Entdeckung des Comptoneffekts erneutes Interesse gewonnen. Gelegentlich einer Experimentaluntersuchung über Probleme der medizinischen Strahlenkunde, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurde u. a. die Intensitätsverteilung der von Körpern niederen Atomgewichtes gestreuten harten Röntgenstrahlung untersucht, um einen gewissen Überblick über die Gesetzmäßigkeiten zu erhalten, nach denen die Intensität in einem ausgedehnten streuenden Medium verteilt ist. Wir halten es für zweckmäßig, unsere Resultate auch an dieser Stelle mitzuteilen, da sie als Material für die Diskussion über die verschiedenen theoretischen Betrachtungen der Streuverteilung dienen können.

Während die Ansätze über die Wellenlängenänderung bei der Streuung zu demselben Endergebnis führen, ist dies ja bei dem Problem der Intensitätsverteilung nicht der Fall. Hier führen die verschiedenen Auslegungen des Korrespondenzprinzips zu verschiedenen Verteilungsformen der Intensität.

In dem noch kurzwelligeren Gebiet der harten γ-Strahlen liegen bereits eine Anzahl von gut übereinstimmenden experimentellen Untersuchungen vor[1]. Compton fand beim Vergleich seiner Meßergebnisse mit den von seiner Theorie geforderten Werten, daß sich die experimentelle Verteilung gut durch seine Auslegung des Korrespondenzprinzips erklären läßt. Auch mit Röntgenstrahlen sind eine Reihe von Untersuchungen gemacht worden. Diese Arbeiten sind hier wenig zu gebrauchen, da sie mit relativ weichen Strahlen ausgeführt sind, bei denen die klassische Streuung noch einen großen Einfluß auf die Intensitätsverteilung besitzt. Auch waren die verwendeten Strahlungen zumeist sehr inhomogen und

[1] K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **21**, 193, 1920; A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 749, 1921; G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **36**, 251, 1926.

wenig definiert, so daß eine Korrektion nach bekannten Daten über das Verhältnis der Comptonstreuung zur klassischen Streuung nicht angebracht werden kann. Ferner wurden größtenteils feste Streukörper benutzt, bei denen kristalline Interferenzen stören können.

Im folgenden sei die von uns angewandte Versuchsanordnung kurz beschrieben. Fig. 1 gibt ein schematisches Bild.

An dem für Strahlen undurchlässigen Schutzkasten der Röntgenröhre R war eine Blende B_1 angebracht, durch die ein Strahlenbündel von 1 cm Durchmesser ausgeblendet wurde. Von da gingen die Strahlen durch eine Schutzwand B_2, eine weitere Beiblende B_3 und fielen auf den

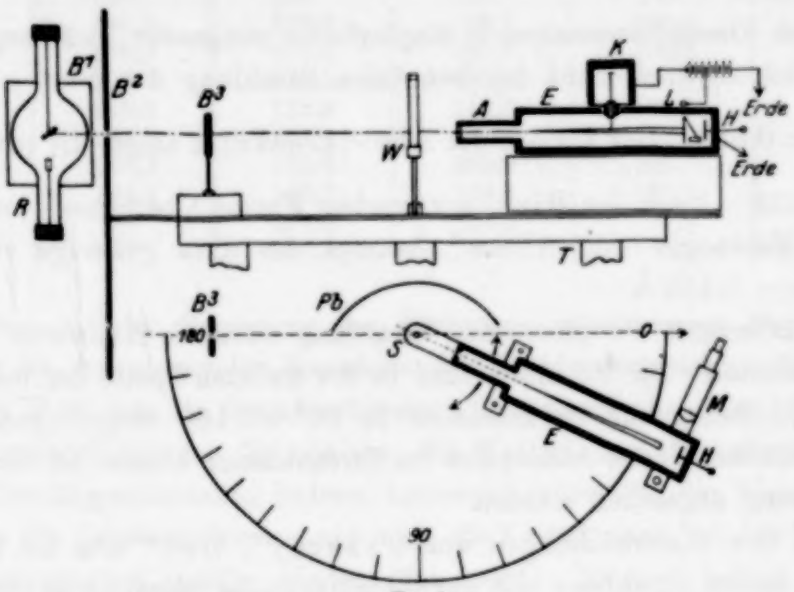


Fig. 1.

streuenden Körper W. Dieser bestand aus einem mit Wasser gefüllten, dünnwandigen Reagensglas inmitten eines kreisrunden Tisches T. Auf diesem Tische stand, drehbar um die Mitte des Tisches als Achse, das Elektrometer E. Das Elektrometer hatte eine Länge von 35 cm und einen quadratischen Querschnitt von 8 cm Seitenlänge. Die Wände bestanden aus dicken Bleiplatten. In der Mitte des Innenraumes war eine Elektrode aus Messing isoliert angebracht, an deren der Strahlungsquelle abgewandtem Ende das Elektrometersystem mit Goldblättchen befestigt war. Zur endgültigen Definition des einfallenden Strahlenbündels diente die röhrenförmige Blende A. Die Beobachtung des Goldblättchens geschah durch ein Mikroskop mit Okularskale. Zur Kompensation der nicht gewollten Strahlung des Elektrometers wurde eine Zusatzionisationskammer K benutzt, die mit einem α-Strahler aus Uranoxyd von variabler Größe ver-

sehen war. Das Elektrometer konnte mit der Ladevorrichtung L auf 120 Volt aufgeladen werden. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit konnte die Ionisationskammer mit Äthylbromiddampf beschickt werden.

Die verwendete Röntgenstrahlung, die einer harten Therapiestrahlung entsprach, wurde erzeugt durch ein Neointensivinstrumentarium der Veifa-Werke mit einer Spannung von 160 kV effektiv und einer Röhrenstromstärke von 3 Milliampere. Die Spannung wurde mit einer Kugelfunkenstrecke gemessen und durch ein Spektrogramm kontrolliert. Um möglichst nur die härtesten Komponenten der Röntgenstrahlung zu verwerten, filterte man sie vor ihrem Auftreffen auf den Streukörper durch eine 2 mm dicke Kupferschicht.

Durch Absorptionsanalyse in Kupferfolien steigender Dicke ergab sich als Schwächungskoeffizient der benutzten Strahlung der Wert $\mu = 5{,}5$ bzw. $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}625$. Der Verlauf der Absorptionskurve zeigte die praktische Homogenität. Nach der Richtmyerschen Formel[1] berechnet sowie aus direkten Messungen von Allen[2], beträgt die dazu gehörige effektive Wellenlänge 0,138 Å.

Die Intensität der gestreuten Strahlung wurde in Azimuten von 10 zu 10° gemessen. Die Resultate sind in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle mit Bezug auf die Intensität in $90^0 = 100$ eingetragen. Von einer Korrektion wegen Absorption im Streustrahler konnte bei der Härte der Strahlung abgesehen werden.

Nach den Untersuchungen von Jauncey[3], Woo[4] u. a. ist bei der benutzten harten Strahlung fast nur Comptonsche Streuung zu erwarten, während die klassische sehr zurücktritt. Es ist daher wohl berechtigt, die experimentellen Ergebnisse mit den verschiedenen Theorien des Comptoneffekts zu vergleichen. Die vier letzten Spalten geben die Resultate der aus verschiedenen Theorien berechneten Verteilung. Spalte 3 zeigt die Werte nach der Verteilungsformel von Compton. Compton geht bei seiner Betrachtung der Intensitätsverteilung von der Streuung eines in der Primärstrahlrichtung bewegten Elektrons aus. Für die Geschwindigkeit des Elektrons setzt er den Wert an, der nach der klassischen Theorie die experimentell gemessene Wellenlängenänderung wiedergibt. Die klassische Theorie liefert nämlich unter der Annahme, daß die Wellenlängenänderung

---

[1] F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.
[2] J. M. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926.
[3] J. E. M. Jauncey, Phil. Mag. **49**, 427, 1925; Phys. Rev. **25**, 314, 723, 1925.
[4] Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 199, 1926.

Tabelle 1. Relative Intensitäten, bezogen auf I_{90}.

Azimut	Experimentelle Verteilung	Theoretische Verteilung			
		nach Compton	nach Jauncey	nach Debye	nach Dirac
0°	—	324,5	325,1	235	324,6
10°	296,3	315,3	314,7	230,9	317,2
20°	269,9	290	289,7	219	296
30°	243,4	254	252,5	201	265,7
40°	191,9	213,6	211,5	179,2	228,3
50°	159,5	175,6	173	156,3	191,2
60°	144,3	144,4	141,6	135,1	158,4
70°	123,4	122	119,4	117,7	133,8
80°	105,5	108,4	105,8	105,7	111,4
90°	100	100	100	100	100
100°	101,6	102,2	99,7	100,4	95,5
110°	100,4	105,2	102,2	106,3	96,2
120°	103,7	110,5	106,8	116,4	101
130°	120,2	115,8	112,3	128,9	107,3
140°	133,2	121,4	116,9	142,5	115
150°	138,7	125,8	120,9	155	121,5
160°	144,2	129,2	123,9	165,2	127
170°	—	131,6	125,8	171,9	130,8
180°	—	132,3	126,3	174,1	132

durch den bei der Bewegung des Elektrons entstehenden Dopplereffekt bedingt ist, bei passender Annahme der Elektronengeschwindigkeit den gleichen Wert wie die Quantentheorie. Compton nimmt an, daß wegen der übereinstimmenden Ergebnisse, die Wellen- und Quantentheorie für die Wellenlängenänderung liefern, korrespondenzmäßig der klassische Ansatz für die Intensitätsverteilung auch die Verhältnisse bei der Verteilung der Streuquanten richtig wiedergeben wird. Er legt seiner Rechnung die Gültigkeit der Thomsonschen Verteilungsformel für die Streuung bei ruhendem Elektron zugrunde und transformiert dann die Formel für die Verteilung an einem mit der oben angenommenen Geschwindigkeit bewegten Elektron, wobei er die Änderung der Wellenlänge berücksichtigt. Er kommt so, indem er für das Azimut 0° den aus der Thomsonschen Theorie folgenden Wert setzt, zu einer Intensitätsverteilung, die sich bei dem hier angewandten Vergleich der Intensitäten in der Form schreiben läßt:

$$J_\vartheta = J_{90}\frac{1+\cos^2\vartheta+2\alpha(1+\alpha)(1-\cos\vartheta)^2}{[1+\alpha(1-\cos\vartheta)]^6}.$$

Dabei bedeutet:

J_ϑ = Intensität im Azimut ϑ,

J_{90} = Intensität im Azimut 90°,

$$\alpha = \frac{h\,.\,\nu_0}{m\,.\,c^2},$$

wobei h = Plancksches Wirkungsquantum, ν_0 = Primärfrequenz, c = Lichtgeschwindigkeit, m = Masse des Elektrons ist. Spalte 4 der Tabelle gibt die Intensitätswerte, berechnet aus der Verteilungsformel von Jauncey. Hier ist versucht worden, das Gesetz der azimutalen Intensitätsverteilung auf rein quantenhaftem Wege herzuleiten, indem es als Stoßgesetz zwischen Elektron und dem als Korpuskel gedachten Primärquant aufgefaßt wird. Bei der Streuung von fest gebundenen Elektronen, bei denen die Energie des Primärquants nicht hinreicht, um das Elektron aus dem Atomverband zu lösen, gilt als Voraussetzung die Richtigkeit der Thomsonschen klassischen Verteilung, da ja dann auch die Streuung ohne Wellenlängenänderung erfolge. Die gleiche Verteilung legt Jauncey der Streuung an freien Elektronen zugrunde, wobei er aber seine Rechnung den neuen Bedingungen angleicht, d. h. der Wellenlängenänderung bei der Streuung und dem Winkelabhängigkeitsverhältnis der Bahnen des Streuquants und des Rückstoßelektrons. Für den Wert der Intensität in 0° nimmt er den aus der Thomsonschen Theorie folgenden Wert. Seine Verteilungsformel lautet, auf die Intensität in 90° bezogen:

$$J_\vartheta = J_{90}\,\frac{1+\cos^2\vartheta+2\alpha(4+6\alpha+4\alpha^2+\alpha^3)\sin^4\frac{\vartheta}{2}}{\left[1+(2\alpha+\alpha^2)\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right]^4\left(1+2\alpha.\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)}.$$

Spalte 5 gibt die aus dem Verteilungsgesetz von Debye berechneten Werte. Dieser setzt voraus, daß, da die Thomsonsche Verteilung für lange Wellen gilt, diese nach dem Korrespondenzprinzip auch für kurze Wellen angenähert Gültigkeit habe. Bei Berücksichtigung der Änderung der Wellenlänge kommt er so zu der Formel

$$J_\vartheta = J_{90}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{1+2\alpha.\sin^2\frac{\vartheta}{2}}.$$

Spalte 6 gibt die Ergebnisse nach einer Verteilungsformel von Dirac, die auf quantenmechanischer Grundlage aufgebaut ist:

$$J_\vartheta = J_{90}\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{\left(1+2\alpha.\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)^3}.$$

Auch die beiden zuletzt angegebenen Formeln sind in die Form gekleidet, wie wir sie bei dem Vergleich der Intensitäten in den anderen Azimuten mit der in 90° benötigen.

Fig. 2 zeigt das Kurvenbild der in der Tabelle berechneten Werte der Intensitäten für die vier theoretischen Verteilungsgesetze; die experimentell gefundenen Ergebnisse sind durch kleine Kreise angedeutet. Auf der Abszisse sind die Azimute, auf der Ordinate die Prozentzahlen der Intensitäten, bezogen auf I_{90}, angegeben. Man sieht zunächst, daß die Debyesche Kurve am weitesten von den experimentell gemessenen Werten abweicht. In den kleineren Azimuten liegen die gemessenen Werte ganz bedeutend über der Kurve, während in den größeren die Kurve über den experimentellen Werten liegt, was besonders in den größten Azimuten in Erscheinung tritt. Bei der Diracschen Kurve sind die Abweichungen der experimentellen

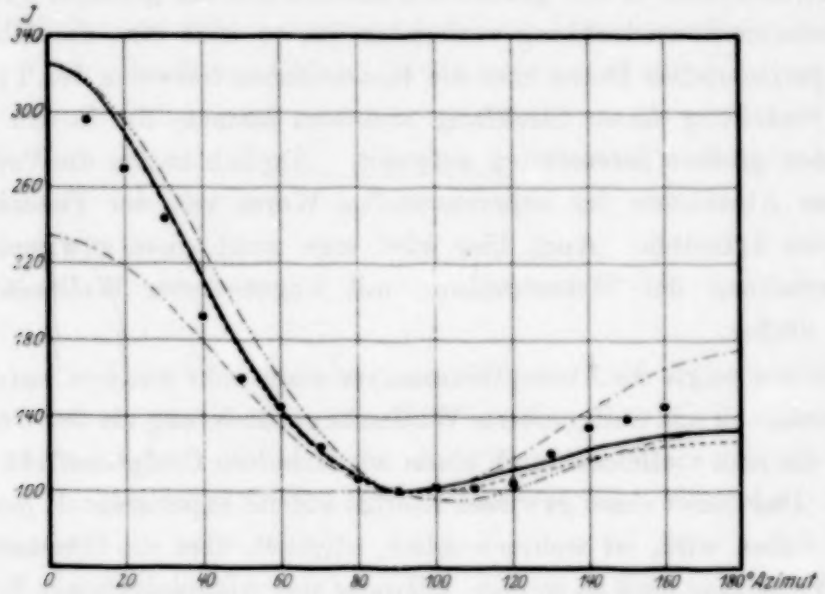


Fig. 2.

——— Compton. – – – Jauncey. —·—·— Dirac. —·—·— Debye.

Werte von den theoretischen geringer. Hier liegt die Kurve in den kleineren Azimuten über den experimentellen Werten, während für die Azimute 100° und 110° die theoretischen Werte noch etwa 5 % unter dem Wert für 90° liegen, was sich experimentell nicht zeigt: In den größeren Azimuten steigen die experimentellen Werte bald ziemlich stark über die Kurve. Am besten erscheint die Übereinstimmung für die Comptonsche und die Jaunceysche Kurve zu sein. Zwar liegen auch hier in den kleineren Azimuten die experimentellen Werte über den Kurven, doch sind die Abweichungen kleiner als bei der Diracschen Kurve. Immerhin sind diese Abweichungen noch so stark, daß sie außerhalb der Fehlergrenzen liegen. In den großen Azimuten liegen die experimentellen Werte über den Kurven. Hier paßt sich die Comptonsche Kurve dem

Experiment vielleicht etwas besser an, da sie dort etwas stärker ansteigt, als die Jaunceysche.

Den Abweichungen zwischen Theorie und Experiment darf man unseres Erachtens keine zu große theoretische Bedeutung zumessen, da man in Betracht ziehen muß, daß sich die angesetzte Rechnung mit den Bedingungen des Experiments nicht ganz deckt. Aus der Härteanalyse der Streustrahlung, über die an anderer Stelle berichtet wird, ergibt sich, daß noch ein Teil Streustrahlung ungeänderter Wellenlänge vorhanden ist, die bei der Theorie, die nur die Comptonsche Streuung in Betracht zieht, unberücksichtigt bleibt. Selbst wenn, wie es nach den Härtemessungen der Fall sein muß, in den größeren Azimuten nur ein geringer Prozentsatz ungeänderter Streustrahlung vorhanden ist, so wird man das Überwiegen der experimentellen Daten über die theoretischen teilweise der Thomsonschen Verteilung dieser Strahlung zumessen können, die in den größeren Azimuten größere Intensitäten aufweist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Abweichen der experimentellen Werte von der Theorie in den kleineren Azimuten. Auch hier wird man wohl einen gewissen Einfluß der Verteilung der Streustrahlung mit ungeänderter Wellenlänge vermuten dürfen.

Ferner zeigte die Absorptionsanalyse einen sehr weichen Anteil an der Streustrahlung mit weit größerer Wellenlängenänderung als der Comptonschen, die man vielleicht durch einen wiederholten Comptoneffekt erklären kann[1]. Daß dieser einen gewissen Einfluß auf die experimentell gemessenen Werte haben wird, ist wahrscheinlich, obgleich über die Gesetzmäßigkeit dieser Verteilung noch zu wenige, teilweise sich widersprechende Ergebnisse vorliegen, um irgendwelche genaueren Berechnungen darüber anzustellen.

Als weitere Erklärung für die unvollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment käme noch die Möglichkeit in Betracht, daß die Primärstrahlung nicht streng monochromatisch war, da noch ein ziemlich ausgedehnter Spektralbereich das Cu-Filter passiert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine selbst 25 %tige Vergrößerung der Wellenlänge bei weitem nicht hinreicht, um in den größeren Azimuten experimentelle und theoretische Werte zur Deckung zu bringen.

Zu erwähnen wäre noch, daß die Werte in den kleineren Azimuten wegen der relativ kurzwelligen und daher in der Ionisationskammer weniger absorbierbaren Strahlung im Vergleich mit den in 90° beim Experiment

---

[1] B. Rajewsky, ZS. f. Phys. **37**, 699, 1926; W. Friedrich, Strahlentherapie **24**, 207, 1927.

zu klein erscheinen können. Ebenso sind die relativen Intensitätswerte in den größeren Azimuten im Vergleich mit dem in 90° zu groß wegen der größeren Empfindlichkeit der Ionisationskammer bei der langwelligen Strahlung. Doch hat die dadurch hervorgerufene Änderung wegen des kleinen Schwächungskoeffizienten der harten Strahlung im Gase wohl keine größere Bedeutung.

Endlich kann vielleicht auch eine sicher vorhandene teilweise Polarisation der Primärstrahlung eine gewisse Bedeutung für die Resultate gehabt haben.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, April 1927.

Über die kritischen Spannungen des Jods.

Von V. Kondratjew und A. Leipunsky in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1927.)

Es ist eine Methode für die Untersuchung der kritischen Spannungen eines leichtdissoziierenden mehratomigen Gases ausgearbeitet worden, die die kritischen Spannungen der Moleküle von denen der Atome unterscheiden läßt. Es wird eine Interpretation der nach dieser Methode gewonnenen kritischen Spannungen des Jods gegeben.

Die Untersuchung der Anregungsspannungen der zwei- oder mehratomigen Moleküle nach der üblichen Methode des Elektronenstoßes wird dadurch erschwert, daß die im Molekül bei dem Zusammenstoß mit einem Elektron stattfindenden Prozesse viel komplizierter sind als diejenigen, die in den Atomen vor sich gehen. Außer einer einfachen Anregung ist hier nämlich die Dissoziation der Moleküle in verschiedene Teile zu erwarten. Dazu kommt noch die thermische Dissoziation der Moleküle an der Glühkathode, deren Gebrauch bei allen Experimenten über die Stoßanregung unvermeidlich ist. Die gemessenen Anregungsspannungen können darum sowohl den Molekülen selbst als auch den auf irgendwelche Weise entstandenen Atomen angehören. Infolgedessen wird das Bild so verwickelt, daß es kaum möglich ist, eine eindeutige Interpretation der gemessenen Anregungsspannungen zu finden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der kritischen Spannungen des Jodmoleküls. Um die oben erwähnten Schwierigkeiten möglichst zu vermeiden, haben wir die gewöhnliche Methode etwas abgeändert. Zunächst mußten wir die Dissoziation der Jodmoleküle an der Kathode verhindern. Das gelang uns durch die Anwendung der Methode des Molekülbündels. Dabei wurden die Dimensionen des Bündels so gewählt, daß kein Molekül an die Glühkathode kam. Um weiter die kritischen Spannungen der Moleküle von denjenigen der Atome zu unterscheiden, haben wir mit demselben Apparat zwei Serien von Messungen ausgeführt. Während in der ersten Serie das Molekülbündel aus molekularem Jod bestand, war das Jod in der zweiten Serie künstlich dissoziiert. Das letztere wurde dadurch erreicht, daß die Jodmoleküle vor dem Eintritt in den Anregungsraum durch einen Ofen von der Temperatur von 700 bis 800° C geschickt wurden. Unter der Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts ist der Joddampf bei dieser Temperatur um mehr als auf die Hälfte dissoziiert. Wir können also erwarten, daß in unserem Molekülbündel in solchem Falle genügend viele Jodatome vor-

handen sind. Die in dieser Messungsreihe erhaltenen kritischen Spannungen können zum Teil den Molekülen, zum Teil den Atomen zugeschrieben werden, während die erste Serie nur die kritischen Spannungen der Moleküle ergab.

Der von uns benutzte Apparat ist in der Fig. 1 abgebildet. Hier bedeutet K die Glühkathode, N_1 und N_2 die Netze, A die Auffangelektrode, die mit dem Galvanometer von der maximalen Empfindlichkeit von

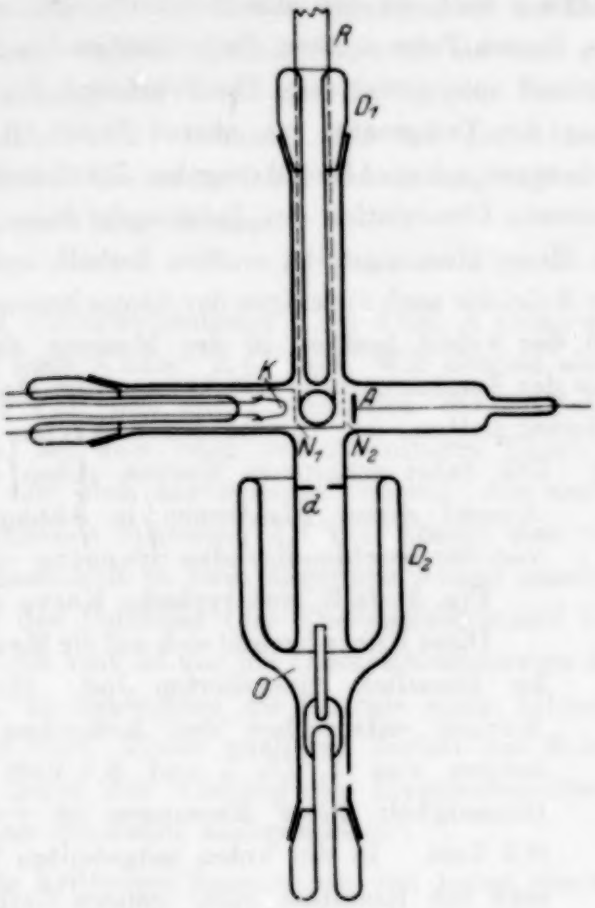


Fig. 1.

Fig. 2.

10^{-9} Amp. pro Skalenteil verbunden ist, D_1 und D_2 die Dewargefäße, d ein Diaphragma und O den Jodbehälter. Das Ansatzrohr R führt zur Pumpe. Fig. 2 stellt den Jodbehälter ungefähr in Normalgröße dar. Er besteht aus einem Probierrohr P aus dünnwandigem Quarz. In der Öffnung dieses Rohres befindet sich ein kurzes dünnes, etwa 1 mm weites Quarzröhrchen, das mit einem 0,1 mm dicken Platindraht bewickelt ist (r). Der Platindraht wird durch elektrischen Strom erhitzt. Das feste Jod ist in das Rohr P hineingebracht. Das Rohr P befindet sich im Dewargefäß D_2, und zwar so, wie es in die Fig. 1 eingezeichnet ist. Die geometrischen Dimensionen des Molekülbündels sind durch die Öffnung des

Rohres P (Jodbehälter) und das Diaphragma d gegeben. Das Rohr P und das Diaphragma d wurden so eingestellt, daß das ganze Bündel in dem von den Netzen N_1 und N_2 begrenzten Raume verlief und sich auf dem Boden des Dewargefäßes D_1 in Form eines runden Fleckes niederschlug. Die Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Molekülen (bzw. Atomen) finden im Raume $N_1 N_2$ statt. Bei den Versuchen mit molekularem Jod war der Ofen r kalt, so daß das Molekülbündel nur aus J_2-Molekülen bestand. In diesem Falle mußten die kritischen Spannungen der Moleküle besonders scharf ausgeprägt sein. Die Erhitzung des Platindrahts rief eine Erhöhung der Temperatur am oberen Ende (Ofen) des Jodbehälters hervor (nach einer rohen Abschätzung bis 700 bis 800° C). Das bedingte eine bedeutende Dissoziation des Joddampfes beim Durchgang durch den Ofen. In dieser Messungsreihe müßten deshalb außer den kritischen Spannungen der Moleküle auch diejenigen der Atome hervortreten.

Der elektrische Teil der Arbeit bestand in der Messung der Zahl der Elektronen, die infolge der Zusammenstöße mit Atomen und Molekülen ihre ganze Energie verloren hatten, bei verschiedenen Werten der beschleunigenden Spannung. Die dabei erhaltenen Kurven geben uns die Anzahl dieser Elektronen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung wieder[1].

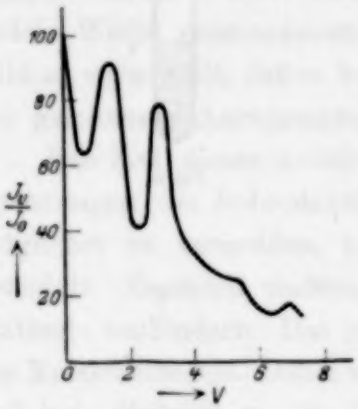


Fig. 3.

Fig. 3 stellt eine typische Kurve dar.

Diese Kurve bezieht sich auf die Messungen im künstlich dissoziierten Jod. Ihre vier Maxima entsprechen den kritischen Spannungen von 1, 2,5, 5 und 6.5 Volt. Die Genauigkeit dieser Messungen ist $\pm$ 0,3 bis 0,5 Volt. In der unten mitgeteilten Tabelle sind die Resultate einer ganzen Reihe von Messungen zusammengestellt, wobei sich die mit I bezeichnete Zeile auf die Kurven bezieht, die im molekularen Jod aufgenommen sind, die Zeile II auf diejenigen, die dem teilweise dissoziierten Jod entsprechen. Durch fette Ziffern sind hier sehr intensive, durch Sterne sehr schwache Maxima bezeichnet.

I	—	**2,5**	**3,8**	5*	— Volt
II	**1**	2,5	—	5*	6,5 Volt

[1] Die Methodik solcher Messungen ist ausführlich in einem Aufsatz von W. Pavlov und dem einen von uns beschrieben, der demnächst in ZS. f. Phys. erscheinen soll.

Wie aus dieser Tabelle zu sehen ist, gehören die kritischen Spannungen von 2,5 und von 3,8 Volt dem Molekül an. Die Spannung von 2,5 Volt war auch von Mohler[1] gefunden worden. Mohler hat nämlich beobachtet, daß bei der Bombardierung der Jodmoleküle mit 2,4 voltigen Elektronen die Zahl der sich im Joddampf bildenden negativen Ionen zunimmt. Dies Resultat ist von Mohler in der Weise gedeutet worden, daß die mit dieser Geschwindigkeit behafteten Elektronen unelastische Stöße mit Jodmolekülen erleiden. Dabei verlieren sie ihre ganze Energie und kleben an den Molekülen fest an. Es ist aus den Arbeiten von Dymond[2] und von Kuhn[3] bekannt, daß bei der Absorption der Wellenlängen $\lambda \leqq 4995$ Å das Jodmolekül in ein angeregtes und ein normales Atom zerfällt, nach dem Schema:

$$J_2 + h\nu = J' + J.$$

Die der Grenzwellenlänge $\lambda = 4995$ Å entsprechende Energie in Volt beträgt nach Kuhn[4] 2,47 Volt. Wir können also die kritische Spannung von 2,5 Volt mit der Dissoziation des J_2-Moleküls in Zusammenhang bringen: bei dem Stoß des 2,5voltigen Elektrons zerfällt das Molekül analog dem oben angegebenen Schema. Als eine mögliche Interpretation der kritischen Spannung 3,8 Volt könnte man vielleicht die Dissoziation des Jodmoleküls in zwei angeregte Atome annehmen. Da die Anregungsenergie des Jodatoms (der Energieunterschied der $^2P_2$- und $^2P_1$-Niveaus) gleich 0,94 Volt ist und die Dissoziationsenergie des Jodmoleküls 1,53 Volt beträgt, so entspräche die Energie eines solchen Zerfalls der Spannung von 3,4 Volt. Einen analogen Zerfall des Moleküls in zwei angeregte Atome unter der Wirkung des Elektronenstoßes hat einer von uns im Falle von Stickstoff nachgewiesen[5].

Die kritischen Spannungen von 1 und von 6,5 Volt, die erst im teilweise dissoziierten Joddampf auftreten, sind zweifellos als Anregungsspannungen des Jodatoms zu deuten. Die erste der Spannungen fällt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler sicher mit der Anregungsspannung von 0,94 Volt zusammen, welche die Differenz der Energieniveaus $^2P_2 - {}^2P_1$ des Jodatoms darstellt. Was die Spannung von 6,5 Volt betrifft, so kann man sie vielleicht mit der Spannung von 6,92 Volt

---

[1] Phys. Rev. **26**, 614, 1925. Außer dieser Spannung hat Mohler auch die Spannungen von 4,6 und 8,4 Volt beobachtet.

[2] ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

[3] Ebenda **39**, 77, 1926.

[4] l. c.

[5] V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **38**, 346, 1926.

identifizieren, die Turner[1] auf Grund seiner spektroskopischen Messungen im Schumanngebiet als plausibles Resonanzpotential des Jodatoms angibt.

Da die meisten unserer Kurven bei kleinen Werten der beschleunigenden Spannungen (bis 5,5—6 Volt) aufgenommen sind, können wir nicht mit Sicherheit behaupten, daß es keine kritische Spannung des Jodmoleküls in der Nähe von 6 Volt gibt. Wie McLennan[2] und Oldenberg[3] gezeigt haben, wird der Joddampf durch das Licht von der Wellenlänge $\lambda < 2100$ Å zur ultravioletten Fluoreszenz angeregt. Auf Grund dieser Ergebnisse könnte man erwarten, daß das Jodmolekül eine Anregungsspannung von etwa 6 Volt hat. Hier ist aber zu bemerken, daß das sehr seltsame Verhalten der ultravioletten Fluoreszenz des Jods (die Fluoreszenzbanden verschwinden nicht bei der Temperatur von 1000° C, wo der Joddampf vollständig dissoziiert sein muß) diese Annahme zweifelhaft macht.

Es bleibt noch übrig, die kritische Spannung von 5 Volt zu deuten, die sowohl im molekularen Jod als auch im teilweise dissoziierten Jod mit gleicher Intensität auftritt. Die Tatsache allein spricht schon dafür, daß wir es in diesem Falle mit irgendwelcher Verunreinigung zu tun haben. In Frage käme der Quecksilberdampf (Anregungsspannung 4,9 Volt), der trotz der Anwendung von flüssiger Luft (in den Fallen D_1 und D_2 und in der Falle zwischen dem Apparat und der Pumpe) in kleiner Menge in unserem Apparat vorhanden war.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

---

[1] Phys. Rev. **27**, 395, 1926.
[2] Proc. Roy. Soc. **88**, 289, 1913; **91**, 23, 1915.
[3] ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.

Optische Dissoziation der Salzmoleküle.

Von **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1927.)

1. Bei Bestrahlung von verdünnten Dämpfen der zweiatomigen Halogensalze, wie NaJ, TlBr, TlJ, mit ultraviolettem Licht, dessen Frequenz eine bestimmte Grenze überschreitet, wird eine kräftige Emission einiger Linien des im Molekül vorhandenen Metallatoms beobachtet. Aus der Untersuchung der Abhängigkeit dieses Leuchtens von der Wellenlänge der erregenden Strahlung, vom Druck des zugesetzten Gases und anderer Umstände, wird diese Erscheinung als ein primär [1] durch Lichtabsorption hervorgerufener Zerfall des Salzmoleküls in ein angeregtes Metall- und ein unangeregtes Halogenatom gedeutet: $M' + X$. — 2. Bei Bestrahlung von verdünnten Dämpfen der dreiatomigen Halogensalze, wie $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, CdJ_2, ZnJ_2, PbJ_2, mit ultraviolettem Licht, dessen Frequenz zwischen bestimmten Grenzen liegt, wird eine intensive Emission ausgedehnter Bandensysteme beobachtet. Das Aussehen des emittierten Bandenspektrums ist von der anregenden Wellenlänge gänzlich unabhängig. Das Fehlen einer Emission im Bereich der erregenden Strahlung und das Verhalten der Erscheinung bei Druckerhöhung nebst Energiebetrachtungen deuten auf einen primär durch Licht hervorgerufenen Zerfall des dreiatomigen Moleküls in ein angeregtes zweiatomiges Molekül und ein unangeregtes (oder angeregtes) Halogenatom hin: $(MX)' + X'$.

Die Anregung von Salzdämpfen durch Einstrahlung war bis zur allerletzten Zeit noch nicht Gegenstand der Untersuchung. Auch die übliche Methode der Auffindung der Einwirkung des Lichtes — die Absorptionsmethode — war bis zur letzten Zeit nicht auf Salzdämpfe ausgedehnt worden. Es lagen nur Untersuchungen der Absorptionsspektren von Halogenwasserstoffen vor. Jetzt ist auf diesem Gebiet eine schnell anwachsende Zahl von Arbeiten vorhanden [2]. Es ist ohne weiteres klar, daß die Erweiterung der Methode der optischen Anregung auf polare Moleküle für die Ausbildung der Vorstellungen über die Vorgänge in den Molekülen unbedingt nötig ist. Deshalb wurden die hier beschriebenen Versuche schon vor einiger Zeit unternommen. Über die ersten Ergebnisse, nämlich die Emission der D-Linien bei Bestrahlung des NaJ-Dampfes mit ultraviolettem Licht, habe ich in dieser Zeitschrift schon berichtet [3]; seitdem sind analoge Erscheinungen an einer Reihe von

---

[1] In Übereinstimmung mit einer inzwischen erschienenen Arbeit von V. Kondratjew (ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926).

[2] K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926; L. A. Müller, Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927; J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck und H. Kuhn, ebenda **43**, 164, 1927.

[3] ZS. f. Phys. **37**, 120, 1926.

Halogensalzen beobachtet und genauer studiert worden[1]. Es zeigte sich, daß diese Erscheinung tatsächlich eine optische Dissoziation des Salzmoleküls ist, wie schon in der ersten Mitteilung vermutet wurde.

Versuchsanordnung. Der Dampfbehälter bestand aus einem mit Planfenster verschlossenen Quarzrohr, in welches eine kleine Menge des entsprechenden Salzes eingeführt war. Das Rohr wurde mit Hilfe eines Ofens mit zwei Öffnungen — zum Ein- und Austritt des erregenden Lichtes — erhitzt. Die Beobachtung erfolgte durch das Planfenster längs der Achse des Quarzrohres und zugleich des Ofens (ungefähr nach Fig. 4[2]). Der Dampfbehälter stand immer in Verbindung mit der Pumpe und einem Gefäß mit Phosphorpentoxyd. Dieses hat sich infolge der beträchtlichen Ausscheidung von Gasen — insbesondere des Wasserdampfes — als notwendig erwiesen. Die dauernde Verbindung mit der Pumpe macht natürlich eine genaue Ermittlung des Dampfdruckes aus der Temperatur des Gefäßes unmöglich. Durch eine Verengung der Zuleitungsquarzröhre an der Stelle, wo sie den Ofen verläßt, konnte das Herausdestillieren des Salzes herabgesetzt werden. Das nach mehrfachem Umdestillieren im Innern des Behälters gereinigte und entgaste Salz bildet schließlich in dieser kälteren Verengung einen Pfropfen, durch welchen der Dampfraum gänzlich abgeschlossen wird. Die Messung der Temperatur an dieser Stelle läßt eine richtigere Vorstellung von dem im Behälter herrschenden Dampfdruck zu. Dieser letzte war überhaupt nur durch eine etwas kühne Extrapolation der Werte von v. Wartenberg und seinen Schülern[3] zu gewinnen, die die Salzdampfdrucke im Bereich von 50 bis 760 mm experimentell bestimmt hatten, während für meine Versuche Dampfdrucke von 10^{-4} bis 10 mm erforderlich waren. Doch ist hier, da es nicht auf die genauen Zahlenwerte ankommt, eine solche Extrapolation wohl erlaubt, insbesondere weil die v. Wartenbergschen Dampfdruckformeln einen linearen Gang aufweisen.

Zur vollständigen Deutung der Erscheinung ist noch zu berücksichtigen, daß im Behälter Metall- und Halogendämpfe immer vorhanden sind. Die aus dem thermischen Dissoziationsgleichgewicht berechneten Partialdrucke sind gering und jedenfalls kleiner als der Salzdampfdruck[4], doch waren sie nicht zu vernachlässigen. Beim Abschließen der Verbindung mit der Pumpe während der Erwärmung des Salzes und An-

[1] Naturw. **15**, 73, 1927.
[2] ZS. f. Phys. **31**, 34, 1925.
[3] ZS. f. Elektrochem. **27**, 162, 568, 1921; **28**, 384, 1922.
[4] Vgl. hierzu W. Wessel, ZS. f. Phys. **30**, 217, 1924.

regung mit elektrodenloser Entladung konnte man immer nebst Spuren von anderen Gasen eine für das Halogen charakteristische Farbe des Leuchtens beobachten. Daß im Behälter schon bei mäßiger Erwärmung der Metalldampf mit merklichem Partialdruck vorhanden ist, konnte durch optische Anregung (mit wassergekühlten Bogen) im Salzdampf der Resonanzlinien des Na bzw. des Hg gezeigt werden. Bei TlJ, CuJ, CdJ_2, PbJ_2, wurden nach den Versuchen metallisch spiegelnde Beschläge aufgefunden. Beim NaJ wurden an der Quarzwandung nach den Versuchen immer weiße, für die Ausscheidung des Alkalimetalls charakteristische Anläufe aufgefunden.

Bei der Deutung der Erscheinung mußten alle diese Nebenumstände berücksichtigt werden.

Als Lichtquelle diente ein starker kondensierter, von einem 10-kW-16000-Volt-Transformator betriebener Funke zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen. Die Elektroden waren an zwei drehbaren, massiven Scheiben, die einen schnellen Wechsel des Metallpaares ohne Neujustierung des Strahlenganges ermöglichten, befestigt. Für alle untersuchten Verbindungen lagen die anregenden Wellenlängen unterhalb 2500 Å, deshalb konnte durch Einschieben einer Gelatinefolie vor dem Funken das erregte Leuchten vollständig ausgelöscht werden, was für Kontrollaufnahmen von Nutzen ist. Das Funkenlicht wurde mit Hilfe einer Flußspatlinse durch den Dampf geschickt. Nach Beobachtung eines Leuchtens wurde dessen spektrale Zusammensetzung im Sichtbaren mittels eines Spektroskops bestimmt. Danach wurden die anregenden Wellenlängen nach der in meinen früheren Arbeiten beschriebenen Weise ermittelt: mit Hilfe eines vertikal gestellten Spektralapparats mit Quarz-Flußspat-Optik wird ein vertikales Spektrum unmittelbar ins Innere des Dampfbehälters entworfen. Man bekommt dabei für jede Linie des Spektrums ein enges Lichtbündel, das den Behälter durchsetzt. Zur Identifizierung der Linien konnte im Ofen selbst ein fluoreszierender Schirm aufgestellt werden. Mit Hilfe einer schwachen Lupe sieht man dabei direkt, welche monochromatische Lichtbündel ein sichtbares Leuchten anregen. Meistens war der Fluoreszenzschirm überflüssig, da schon die Quarzwandung des Behälters an den Stellen, wo sie von den ultravioletten Bündeln getroffen wird, deutlich fluoresziert. Für das ultraviolette

Fig. 1. TlJ, λ 3776. Zn-Anregung.

Leuchten wurde eine Kamera mit Quarzlinse benutzt. In Fig. 1 ist eine solche Aufnahme für TlJ (λ 3776) wiedergegeben. Man sieht, daß aus den drei gleich starken Zn-Linien 2100, 2064, 2026 nur die letzte eine intensive Fluoreszenz erregt; die Linie 2064 gibt ein schwaches und 2100 überhaupt kein Leuchten. Die Grenze der Erregung liegt also zwischen 2100 und 2064 und wird somit zu 2080 ± 20 Å bestimmt[1].

1. Zweiatomige Halogensalze. Die ersten erfolgreichen Versuche wurden mit NaJ ausgeführt. Wie nämlich in der ersten Mitteilung ausführlich berichtet, erscheint bei etwa 450° C auf dem Wege des erregenden Lichtbündels ein gelbes Leuchten, welches nur die D-Linien enthält. Bei Steigerung der Temperatur wird die Emission immer stärker. Bei etwa 650° ist die Fluoreszenz sehr intensiv und ist auch außerhalb des Strahlenganges ein gelbes Leuchten vorhanden. Bei etwa 700° macht sich ein Intensitätsabfall längs des Fluoreszenzbündels bemerkbar, was einer Steigerung der Absorption des Dampfes zuzuschreiben ist.

Die D-Linien werden am stärksten durch Ni- und Cd-Funken angeregt, der Al-Funke wirkt schwach; doch ist bei Bestrahlung mit letzterem die Emission auch des zweiten Gliedes der Na-Hauptserie, des Dubletts 3303, zu beobachten. Bei Anwendung der spektralen Zerlegung wurde festgestellt, daß die Anregung der D-Linien bei 2450 ± 50 Å einsetzt und sich nach kürzeren Wellenlängen hin ausbreitet. Die Anregungsgrenze der Linie 3303 wurde damals nicht bestimmt.

Dieselbe Erscheinung habe ich auch für TlJ-Dampf beobachtet. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen unterhalb 2080 ± 20 Å (s. Fig. 1) ist eine kräftige Emission der Tl-Linie 3776 ($2P_1 - 2S$) und auch der mit ihr verknüpften grünen Linie 5351 ($2P_2 - 2S$) zu beobachten. TlJ ist für die Untersuchung infolge seiner im Vergleich mit NaJ größeren Flüchtigkeit besonders geeignet. Das erste Erscheinen des grünen Leuchtens beobachtet man bei 200° C. Am wirksamsten ist der Fe-Funke. Bei Steigerung der Temperatur bis 460° steigt die Intensität der Emission ungewohnt hoch. Die innere Wandung des Ofens ist hell beleuchtet; man sieht ganz deutlich die durch das an der Quarzwand reflektierte Bündel erregte Fluoreszenz. Dabei ist auch außerhalb der geometrischen

[1] Bei Feststellung der Anregungsgrenze ist es sehr bequem, von folgenden Funken oder ihren Kombinationen Gebrauch zu machen: Al, Zn, Cd, da diese in den betrachteten Spektralbereichen intensive, gleichmäßig verteilte Linien haben, die in der obigen Reihenfolge nach längeren Wellenlängen hin fortschreiten. Aus der integralen Intensität des Leuchtens kann man bei Anregung in dieser Reihenfolge eine ungefähre Vorstellung von der Lage der Anregungsgrenze ohne Spektralzerlegung erhalten, doch ist eine solche Bestimmung nicht einwandfrei.

Begrenzung des Strahlenganges ein grünes Leuchten vorhanden. Bei 500° macht sich ein Abfall der Intensität längs des Bündels bemerkbar. Bei 535° ist das Leuchten nur auf einer Strecke von 5 mm von der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes vorhanden, doch bleibt es dabei sehr hell.

Dieselbe Emission von Atomlinien bei Bestrahlung von Salzdämpfen mit ultraviolettem Licht, dessen Frequenz eine bestimmte Grenze überschreitet, ist jetzt von K. Butkow und mir an CsJ, CuJ, Tl Br beobachtet.

Die Tatsache, daß bei Anregung von molekularem Dampf eine Emission seitens des Atoms beobachtet wird, gibt Anlaß zu der Auffassung dieser Erscheinung als einer optischen Dissoziation der Moleküle. Wie nämlich in meiner ersten Mitteilung angeführt wurde, bekommt man, wenn man aus dem absorbierten Energiebetrag, d. h. aus der auf kcal/Mol umgerechneten Wellenlänge des Anfangs der Anregung, den Energiebetrag der emittierten D-Linien subtrahiert, 68 ± 2 kcal, was der Dissoziationswärme des NaJ, die rund etwa 70 kcal beträgt, nahekommt. Wenn man auch für TlJ aus dem absorbierten Grenzwert von 136 ± 1 kcal/Mol ($= 2080 \pm 20$ Å) die Anregungsenergie der Linie 3776 gleich 75 kcal subtrahiert, so erhält man 61 ± 1 kcal, was wohl gleich der Dissoziationswärme des TlJ-Moleküls sein dürfte[1]. Formelmäßig:

$$h\nu_0 = D + h\nu_M, \tag{1}$$

wo ν_0, ν_M die Frequenzen der Grenze der Anregung bzw. der emittierten Atomlinie und D die Dissoziationsarbeit des Moleküls sind. Die Deutung der Erscheinung wäre somit:

$$MX + h\nu_0 = MX + D + h\nu_M = M' + X, \tag{2}$$

wo M und X das Metall- und das Halogenatom, M' das angeregte Metallatom bedeuten. Dies wäre somit ein durch Lichtabsorption bedingter Zerfall des Moleküls in ein angeregtes Metall- und ein unangeregtes Halogenatom. Die Absorption von $h\nu > h\nu_0$ könnte zu einem Zerfall mit Überschuß an kinetischer Energie führen[2].

Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit diese Auffassung richtig ist und die Erscheinung nicht durch etwaige sekundäre Prozesse bei den oben

---

[1] Anm. bei der Korrektur. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn H. Beutler sind die Werte der Dissoziationswärme 68,7 kcal für NaJ, 77 ± 3 kcal für CsJ und 54 ± 3 kcal für TlJ.

[2] Ähnlich der kontinuierlichen Absorption in den Spektren der Halogene, die nach Prof. J. Franck auf eine Dissoziation des Halogenmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Halogenatom zurückzuführen ist. Es könnte auch hier vorkommen, daß die Grenze ν_0 einem Zerfall mit Überschuß an kinetischer Energie entspricht, doch ist jedenfalls dieser Überschuß hier nicht beträchtlich.

dargelegten komplizierten Verhältnissen im Salzdampf erklärt werden kann. Um die Tatsache der optischen Dissoziation als gesichert zu betrachten, müssen vorerst alle die Nebenumstände berücksichtigt und die Möglichkeit einer anderen Erklärung erwogen werden.

Einen besonderen Verdacht erweckte bei den ersten Versuchen die Nähe der Anregungsgrenze an dem Serienende des Atomspektrums, das für Na bei 2413, für Tl bei 2030 Å liegt. Die Anwesenheit einer merklichen Menge von sehr reinem Atomdampf im Salzdampf ließ eine Erklärung der Erscheinung als einer optischen, von Rekombinationsemission begleiteten Ionisation des Atoms nicht ganz ausgeschlossen sein, insbesondere da über den Druck und die freie Weglänge im Behälter noch keine sichere Vorstellung vorhanden war. Die Anwesenheit von Na-Dampf konnte sehr anschaulich durch Bestrahlung des NaJ-Dampfes mit einem wassergekühlten Na-Bogen gezeigt werden. Man beobachtet dabei eine deutliche Volumenreemission der *D*-Strahlung. (Daß nur die *D*-Linien des Quarzbogens zur Wirkung gelangen, konnte durch Einschieben einer Glasplatte vor der Lichtquelle gezeigt werden.) Bei großer Dispersion und Auflösung (Gitter) und langer Dampfschicht beobachtet man die *D*-Linien in Absorption. Aus der dabei beobachteten anomalen Dispersion kann man für 700° den Na-Druck auf etwa 10^{-3} mm schätzen[1]. Das Nichtauftreten (bei Ionisationsauffassung) anderer Atomlinien des Na konnte durch ihre geringere Intensität erklärt werden. Wie wenig wahrscheinlich diese Deutung auch war, so bedurfte sie doch einer bestimmten Widerlegung.

Als solche wurde die Feststellung der Anregungsbedingung der zweiten Na-Linie 3303 angesehen. Es ist schon in der ersten Mitteilung erwähnt worden, daß diese Linie nur bei Al-Erregung auftritt und ihre Anregung deshalb den intensiven Al-Linien 1854/62 zugeschrieben wurde. Wenn man in Gleichung (1) statt ν_0 und ν_M die Frequenzen dieser Al-Linien und der Linie 3303 einführt, so bekommt man für die Dissoziationswärme *D* 67 kcal. d. h. denselben Wert, wie früher (68 ± 2)[2].

---

[1] Nach freundlicher Mitteilung von V. Prokofjew.

[2] Auch V. N. Kondratjew (l. c.) hat die Emission des zweiten Cs-Dubletts bei Bestrahlung des CsJ-Dampfes mit unzerlegtem Licht des Al-Funkens beobachtet und daraus auf eine ähnliche Grenze der Anregung geschlossen. Wenn man jedoch CsJ-Dampf mit Zn-Funkenlicht erregt, so erhält man eine noch intensivere Anregung des Leuchtens als bei Al-Erregung. Der Cd- und der Ni-Funke sind unwirksam. Die Wirkung des Zn-Funkens ist aber nur der intensiven Liniengruppe 2100, 2064, 2026 zuzuschreiben, was vielfach durch spektrale Zerlegung nachgeprüft wurde. Außerdem hat der Zn-Funke im Bereich von 2000

Doch bedurfte diese Schlußweise, insbesonders wegen der Unsicherheit der thermochemischen Daten, einer Nachprüfung. Die Anregung mit unzerlegtem Licht läßt keine sichere Aussage über die dabei wirksame Wellenlänge zu. Deshalb wurde das Funkenlicht mit dem erwähnten Monochromator zerlegt und die den Al-Linien 1854/62, 1935, 1990 entsprechenden Bündel durch den NaJ-Dampf geschickt. Die erzeugte ultraviolette Emission der Linie 3303 wurde mit einer Kamera und gewöhnlichen, für die *D*-Linien nicht empfindlichen Platten aufgenommen[1].

Auf der entwickelten Platte war nur das Lichtbündel 1854/62 als Fluoreszenzstrahl zu sehen, von den Bündeln 1935 und 1990 war keine Spur zu bemerken. Indessen erregen diese letzten noch ein deutliches gelbes Leuchten der *D*-Linien, während man im Bündel 1854/62 ein solches nicht aufdecken konnte. Diese merkwürdige, ganz ungewöhnliche Art des Auftretens dieser zwei immer zugleich erscheinenden Linien deutet somit wirklich auf eine besondere Beschaffenheit des Anregungsvorgangs hin. Bei der optischen Dissoziation ist aber gerade dies zu erwarten. Zugleich wird dadurch bewiesen, daß die beobachtete Atomemission keineswegs als eine Folge einer unmittelbaren Absorption der vorhandenen Atome oder einer Stoßübertragung der Energie anzusehen ist. Tatsächlich konnte bei dieser Art der Einwirkung, wenn sie dabei wie hier mit einer die Ionisationsarbeit des Atoms überschreitenden Energie stattfindet, das Auftreten einzelner und dabei bestimmter Atomlinien nicht so deutlich von dem zugeführten Energiequantum abhängen. Daß die Anregungsgrenze nur zufällig nahe dem Serienende zu liegen kommt, folgt aus der Emission der beiden Tl-Linien im TlBr, wo jedoch die Grenze der Anregung bei etwa 1900 Å, d. h. weit entfernt vom Serienende liegt.

Außer den erwähnten Atomlinien war für NaJ und TlJ bei Erregung mit verschiedenen Funken, sogar bei langen Aufnahmezeiten, im weiten Bereich von 7000 bis 1850 Å keine Ausstrahlung aufzufinden. Es wurde insbesondere, um eine etwaige Reemission der absorbierten Strahlung festzustellen, das Gebiet der erregenden Wellenlängen untersucht.

---

bis 1850 Å keine Linie, die für diese Anregung verantwortlich gemacht werden könnte. Die Grenze liegt somit nicht bei den Al-Linien 1854/62, sondern bei den Zn-Linien, was mit der Energiebilanz von V. N. Kondratjew nicht im Einklang steht, doch gut übereinstimmt mit dem richtigen Wert der Dissoziationswärme des CsJ (77 kcal). Darauf wird in der Arbeit von Herrn K. Butkow eingegangen werden.

[1] Das Einschieben eines nur für 3303 durchlässigen Filters hat sich als überflüssig erwiesen.

Die Aufnahmen wurden einige Stunden lang mit lichtstarken Spektrographen auf sehr empfindlichen, mit Paraffinöl sensibilisierten Platten gemacht. Die durch Dissoziation hervorgerufenen Atomlinien sind dabei stark überexponiert, so erzeugt z. B. die grüne Tl-Linie auf gewöhnlichen, im Grünen nicht empfindlichen Platten eine merkliche Schwärzung.

Die Tatsache der optischen Dissoziation konnte auf diese Weise als nachgewiesen betrachtet werden. Die Abwesenheit eines für das Salzmolekül selbst charakteristischen Spektrums läßt eine Verknüpfung des Dissoziationsvorgangs mit den Prozessen der Bandenabsorption und Emission noch nicht zu. Die Bandenspektren sind für diese Salze bisher unbekannt. Mulliken[1] meint, daß die Bandenspektren von solchen gesättigten Verbindungen wie NaJ, entsprechend der großen Anregungsarbeit des Na^+-Ions, überhaupt nur im kürzesten Ultraviolett vorkommen müssen. Entsprechend der vermutlich leichteren Anregung des Tl^+, das mit seinen zwei nicht gesättigten Elektronen dem Hg analog ist, konnte das Bandenspektrum des TlJ langwelliger sein und sich vielleicht in den hier untersuchten Spektralbereich ausbreiten. Ein solches Spektrum war aber hier nicht zu beobachten[2].

Die Gleichung (2) gibt nur die Energiebilanz, sie läßt noch keinen näheren Aufschluß über den Vorgang selbst zu. Nach den ersten Versuchen mit NaJ habe ich geglaubt, daß die beobachtete Dissoziation nur sekundär, nämlich als durch Zusammenstöße begünstigter Zerfall des angeregten Moleküls auftritt. Außerdem habe ich vermutet, daß diese durch Absorption angeregten Zustände des NaJ-Moleküls eine große Verweilzeit aufweisen. Zu dieser Vermutung wurde ich durch die Ausbreitung des Leuchtens außerhalb der geometrischen Begrenzung des anregenden Lichtbündels geführt. Da die Anregungsstufen des Na^+ zu hoch liegen und hier nicht erreicht werden konnten, lag es nahe, die beobachtete Absorption in grober Annäherung dem J^--Ion zuzuschreiben, insbesondere, da die Elektronenaffinität des Jodatoms von derselben Größenordnung wie die hier wirksamen Lichtquanten ist. Bei der Edelgasähnlichkeit des Jod^--Ions wäre es nicht ausgeschlossen, daß die zugehörigen angeregten Zustände eine Art von Metastabilität aufweisen[3].

[1] Phys. Rev. **26**, 1, 1925.

[2] Nur für CuJ und CuCl beobachtet man bei höheren Temperaturen (700 bis 800°) eine schwache sichtbare Fluoreszenz, die eine Emission des Moleküls zu sein scheint. Darauf wird in der Arbeit von K. Butkow eingegangen.

[3] In dieser Beziehung sind die gegen mich von V. N. Kondratjew (l. c.) erhobenen Einwände zu berichtigen. Die flüchtige Bemerkung in den Fußnoten meiner ersten Mitteilung, wo von einer Verweilzeit von 10^{-3} sec gesprochen wird,

Diese Auffassung wurde von mir nur provisorisch angedeutet; danach wurden die hier beschriebenen Versuche ausgeführt, die bald die Unhaltbarkeit der früheren Ansicht gezeigt haben.

Um sich von dem im Dampfbehälter herrschenden Druck eine Vorstellung zu machen, habe ich eine elektrodenlose Entladung angewendet. Es wurde festgestellt, daß bei der Temperatur, bei welcher ein Leuchten auf dem Wege der erregenden Strahlung deutlich zu beobachten ist (450° für Na J, 240° für Tl J), durch die elektrodenlose Entladung keine Emission erregt wird. Eine solche ist von etwa 470° für Na J und 325° für Tl J an zu bemerken. Die Farbe des Leuchtens ist dabei dieselbe, wie bei optischer Erregung. Dies deutet mit Bestimmtheit auf einen geringen Druck im Behälter hin. Das findet jedoch nur beim fortdauernden Abpumpen statt; beim Abschließen von der Pumpe kam stets ein Leuchten von Spuren von Gasen, die Halogene eingeschlossen, hinzu.

Durch Anwendung der Dampfdruckformeln von v. Wartenberg (l. c.):

$$\log p_{mm} = \frac{-37000}{4.57 \cdot T} + 8{,}011 \text{ für Na J}^1.$$

$$\log p_{mm} = \frac{-25168}{4.57 \cdot T} + 7.902 \text{ für Tl J}$$

bekommt man für den Dampfdruck, bei welchem die optische Anregung des Dampfes deutlich beobachtet wird, d. h. 460° C für Na J und 240° für Tl J, die Größenordnung von 10^{-3} mm. Bei dieser Verdünnung des Dampfes wird die freie Weglänge der Salzmoleküle mit der Abmessung des Behälters vergleichbar und spielen die Zusammenstöße keine Rolle. Auch ist dabei keine Banden- und kontinuierliche Emission, die nach der

---

bezog sich nämlich auf die hier dargelegte Schlußweise. Die Angabe von Tolman habe ich nur für den Vergleich der Atom- und Molekülabsorptionskoeffizienten herangezogen, die bei Tolman zusammengestellt sind und auf experimentellen Daten beruhen.

[1] Diese spätere Formel von v. Wartenberg und Schulz (ZS. f. Elektrochem. **27**, 568, 1921) wird hier, statt der in der ersten Mitteilung gebrauchten: $\log p_{mm} = \frac{-39400}{4{,}57 \cdot T} + 8{,}371$, benutzt. Der Unterschied ist zwar nicht wesentlich, da sich die Dampfdrucke aus der späteren Formel rund zweimal größer als aus der früheren ergeben, was bei der Unsicherheit der hier gebrauchten Extrapolation ohne Belang ist. Hier ist auch zu bemerken, daß die in meiner ersten Mitteilung angeführten Dampfdrucke infolge eines Rechenfehlers um eine Zehnerpotenz zu hoch angegeben wurden.

früheren Auffassung auftreten müßten, bemerkt worden. Die Erscheinung ist also ein direkt durch Lichtabsorption bewirkter Zerfall des Moleküls[1].

Die Emission in der Umgebung der geometrischen Begrenzung des erregenden Strahlenbündels tritt nur bei höheren Dampfdrucken, nämlich bei $2 \cdot 10^{-1}$ mm für NaJ und sogar bei 2 mm für TlJ auf. Das kann daher nicht als ein Herausfliegen von angeregten Molekülen mit großer Verweilzeit gedeutet werden. Dieses Leuchten ist wohl der optischen Anregung des vorhandenen Atomdampfes durch die primär bei der Dissoziation emittierten Linien zuzuschreiben.

Ein weiterer Grund zur Stütze der oben dargelegten Auffassung ist das anscheinend kontinuierliche Aussehen des Anregungsgebietes. Doch kann durch Anregung mit Linienspektren eine tatsächliche Kontinuität noch nicht nachgewiesen werden. Noch mehr wird diese Deutung der Erscheinung durch die Untersuchung der Einwirkung der Zusammenstöße gestützt. Für alle Vorgänge, die zu einem Zerfall eines quantisierten Systems führen (Ionisation, Dissoziation), d. h. bei denen der Endzustand der Absorption nichts Gemeinsames mit dem Anfangszustand hat, darf man eine ausgesprochene Unabhängigkeit des Vorganges von äußeren Störungen erwarten, da die zerfallenden Teile nicht mehr dem Atom- oder Molekülverband angehören. Der Vorgang selbst wird nur durch die Absorptionswahrscheinlichkeit, die wohl gegen äußere Störungen minder empfindlich sein dürfte, geregelt. Tatsächlich weisen die kontinuierlichen Absorptionsgebiete der Halogenspektren, die bekanntlich von J. Franck als optische Dissoziation der Halogenmoleküle erklärt wurden[2], eine überraschende Unempfindlichkeit gegen Drucksteigerung auf. Für Fremddrucke bis zu 100 Atm. findet nämlich keine Verbreiterung der Absorptionskurve und nur eine ganz geringe Abnahme des maximalen Absorptionskoeffizienten statt[3].

Wenn daher die hier beobachtete Erscheinung tatsächlich eine optische Dissoziation ist, so hat man eine ausgesprochene Unabhängigkeit von den Zusammenstößen zu erwarten. Die Untersuchung des Einflusses eines Fremdgases ist dazu am geeignetsten.

Bei einem Dampfdruck des NaJ von $3 \cdot 10^{-3}$ mm wurde dem bestrahlten Dampfe sehr langsam reines Argon bis zu einem Druck von 200 mm zugesetzt. Man bemerkt dabei keine Änderung der Intensität

[1] In Übereinstimmung mit der Auffassung von V. Kondratjew (l. c.)

[2] ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

[3] G. Ribaud, Ann. de phys. **12**, 107, 1919; K. Vogt und J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **13**, 292, 1923.

des Leuchtens. Die Zumischung von Luft ruft eine Verminderung der Intensität des *D*-Leuchtens hervor; bei 200 mm Luftdruck verschwindet das letzte gänzlich, doch bleibt dabei eine schwache violette Fluoreszenz übrig, deren Ursprung nicht näher untersucht wurde. Der Einfluß des Luftzusatzes ist wohl der bekannten auslöschenden Wirkung der Luft auf die Na-Atome zuzuschreiben. Auch TlJ verhält sich bei Gaszusatz dem NaJ ähnlich. Bei Steigerung des Ar-Druckes bis zu 200 mm bleibt die Intensität des Leuchtens im Dampf von 10^{-2} mm Druck nahezu unverändert. Dieselbe Wirkung übt auch Luft aus: sogar bei Atmosphärendruck im Gefäß bleibt das Leuchten nur wenig geschwächt. Die Auslöschung der Tl-Resonanzfluoreszenz durch zugemischte Gase ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, doch drängt sich auf Grund dieser Beobachtung der Schluß auf, daß das angeregte Tl-Atom gegen Zusammenstöße weniger empfindlich ist als das Na-Atom.

Daß kein Intensitätsabfall auftritt, kann nicht durch eine hinzutretende Atomanregung erklärt werden. Man könnte sich nämlich vorstellen, daß durch Zumischung von Gasen, insbesondere des Argons, eine solche Verbreiterung der Atom-Absorptionslinien des vorhandenen Tl stattfindet, daß sie mit Linien des Funkens angeregt werden können. Man kann einfach zeigen, daß dies hier nicht der Fall ist. Bei Gaszusatz beobachtet man nämlich kein Leuchten, wenn in den Weg des erregenden Lichtbündels eine Gelatinefolie eingeschoben wird, welche jedoch für das Gebiet der Tl-Absorptionslinien (3776 u. a.) vollständig durchlässig ist.

Auch findet dabei keine Änderung der Absorption der Moleküle statt. Wenn nämlich die Anregungsgrenze nach der Methode der getrennten Lichtbündel (Fig. 1) beobachtet wird, so bemerkt man bei Gaszusatz keine Verschiebung oder Erweiterung des Anregungsbereichs. Sogar bei 500 mm Luftdruck bleibt das Aussehen des Anregungsgebiets dasselbe.

Es war von Interesse, den Absorptionskoeffizienten, d. h. die Wahrscheinlichkeit des Dissoziationsvorganges zu bestimmen. Dies wurde durch den folgenden Versuch ausgeführt. Das Bild des ungefähr parallelen Fluoreszenzbündels wurde auf die zwei Öffnungen des Polarisationsphotometers in natürlicher Größe projiziert. Den zwei kreisförmigen Öffnungen des Photometers wurde die Gestalt von zwei auf 1 cm voneinander entfernten Spalten von etwa 0,3 mm Breite gegeben. Bei kleinen Dampfdrucken, bei denen das Fluoreszenzbündel seiner Länge nach keinen Intensitätsabfall zeigt, wurde die Nullstellung des Photometers bestimmt, die somit der Gleichheit der Intensitäten an zwei 1 cm voneinander entfernten Stellen des Fluoreszenzbündels entspricht. Wenn der Dampf-

druck erhöht wird, so beobachtet man eine ausgesprochene Störung des photometrischen Gleichgewichts, die durch den Intensitätsabfall längs dem Bündel hervorgerufen ist. Durch Wiederherstellung des photometrischen Gleichgewichts kann man das Intensitätsverhältnis an zwei um 1 cm längs dem Bündel entfernten Stellen und daraus den Absorptionskoeffizienten k bestimmen [1].

Die Messung konnte infolge der Inkonstanz der Intensitätsverteilung im Querschnitt des Fluoreszenzbündels vorläufig nur bis auf 10% genau ausgeführt werden. Die genauere Messung wird überhaupt nur dann einen Sinn haben, wenn die kleinen hier verwendeten Dampfdrucke zahlenmäßig sicher bestimmt werden.

Es ist infolge der geringen Genauigkeit überflüssig, alle Messungen hier anzuführen, nur die Angabe der Größenordnung dürfte genügen: der Absorptionskoeffizient von TlJ für λ 2026 und einen Dampfdruck von ungefähr 1 mm (435°) ist gleich 10^{-1} [cm^{-1}]. Wenn man die Proportionalität zwischen k und dem Dampfdruck annimmt, so bekommt man für einen Dampfdruck von 10^{-3} mm k gleich 10^{-4}, d. h. einen um 10^4 kleineren Wert, als für den Absorptionskoeffizienten der Atomlinien (aber von der gleichen Größenordnung wie k der Bandenlinien). Es ist interessant, das k für TlJ mit dem k in den kontinuierlichen Absorptionsgebieten der Halogene, die ja demselben Vorgang der optischen Dissoziation entsprechen, zu vergleichen. Nach Angaben von Ribaud und von Vogt und Koenigsberger (l. c.) ist k in den Maxima der kontinuierlichen Absorption bei J_2, Br_2, Cl_2 bzw. (rund) $3 . 10^{-2}$, $2 . 10^{-2}$, $1 . 10^{-2}$ (reduziert auf 1 mm Dampfdruck), d. h. etwa zehnmal kleiner als beim TlJ. Es wäre zurzeit zu gewagt, irgendwelche Schlüsse daran zu knüpfen.

Daß der Absorptionskoeffizient bei dem Dissoziationsvorgang bedeutend kleiner als der atomare ist, folgt schon aus der Beobachtung, daß der Intensitätsabfall längs dem Fluoreszenzbündel bei den Salzdämpfen bei bedeutend höheren Dampfdrucken stattfindet, als bei Atomdämpfen. Während bei den letzten (Hg) ein Dampfdruck von 10^{-3} mm genügt, um in einem Abstand von 1 cm die Intensität der erregenden Strahlung auf

---

[1] $k = \frac{1}{l} \log \frac{I_1}{I_2}$, $l = 1$ cm. Diese Versuche wurden mit Zn-Erregung gemacht, bei der praktisch nur die Linie 2026 wirksam ist (vgl. Fig. 1), deshalb bezieht sich die Angabe des k auf diese nahe der Anregungsgrenze liegende Wellenlänge.

etwa $^1/_4$ zu schwächen, bedarf man für dasselbe bei TlJ eines Dampfdruckes von etwa 10 mm.

Zur Aufdeckung einer etwaigen Verbreiterung des Anregungsgebiets bei Erhöhung der Dampfdichte habe ich das Fluoreszenzbild der monochromatischen Bündel mit steigender Temperatur des TlJ beobachtet. Es zeigte sich, daß bei Steigerung des Dampfdrucks bis 6 mm (500°) außer einer allgemeinen Erhöhung der Intensität keine Verschiebung der Anregungsgrenze zu beobachten ist. Sogar bei 15 mm (545°) Dampfdruck, wenn ein ausgesprochener Intensitätsabfall längs den Bündeln stattfindet, bemerkt man keine Verlagerung der Grenze der Anregung.

Diese Beobachtung stimmt mit Absorptionsaufnahmen nicht überein. Wenn man nämlich durch den Dampf das Licht eines W-Funkens schickt und das Absorptionsspektrum bei verschiedenen Dampfdrucken aufnimmt, so bekommt man eine kontinuierliche, sich von 1850 Å nach längeren Wellenlängen hin ausbreitende Absorption. Sie setzt bei der benutzten Dampfschicht (2,5 cm) bei 2 mm Dampfdruck bei 1900 Å ein. Bei 6 mm ist die verwaschene Grenze der Absorption bis zu λ 2080 (Anregungsgrenze) vorgedrungen. Bei 10 mm hat sie schon 2300 Å erreicht. Das total abweichende Verhalten der Anregungsgrenze läßt vermuten, daß diese sich kontinuierlich ausbreitende Absorption in keinem Zusammenhang mit dem hier behandelten Dissoziationsvorgang steht: sie kann aber anderen Arten der Dissoziation entsprechen: eine ähnliche kontinuierliche Absorption des HJ wurde nämlich von Bonhoeffer und Steiner (l. c.) der einfachen Dissoziation des Moleküls in einem elementaren Akt zugeschrieben.

Im langwelligen Ultraviolett wurden neuerdings von Müller[1] auch für Alkalihalogeniddämpfe kontinuierliche Absorptionsgebiete mit Maxima aufgefunden. Die von ihm angewendeten Dampfdrucke waren von derselben Größenordnung, wie die hier benutzten, der Unterschied besteht aber darin, daß seine Versuche in Luft von Atmosphärendruck ausgeführt wurden. In dieser Hinsicht ist die Deutung verwickelter[2]. Die Lage dieser Absorptionsmaxima ist beachtenswerterweise dieselbe bei allen Salzen mit demselben Halogen; trotzdem schreibt Müller diese Spektren den Salzmolekülen zu. Es ist interessant, daß bei Bromiden zwei Maxima auftreten, deren Abstand der ersten Anregungsstufe des Bromatoms

[1] Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927.

[2] Anm. bei der Korrektur. Diese und folgende Zeilen wurden vor dem Erscheinen der Arbeit von J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson (l. c.) geschrieben.

($2P_2 - 2P_1$) entspricht. Auch bei den Jodiden gibt der Abstand zwischen dem Maximum und dem Anfang eines zweiten Absorptionsgebiets ungefähr die Anregungsstufe des J-Atoms. Das Energiequantum des langwelligen Maximums ist etwas größer als die thermochemisch bestimmte Dissoziationswärme des Salzmoleküls. Man wäre somit geneigt, diese Maxima einer optischen Dissoziation der Salzmoleküle in unangeregte Atome zuzuschreiben[1]. Das Auftreten der zweiten kurzwelligeren Maxima würde wohl bei dieser Vorstellung einem Zerfall in ein normales Alkali- und ein metastabiles Halogenatom entsprechen.

Es erübrigt sich, hier einiges über die Breite der bei dieser Erscheinung emittierten Atomlinien hinzuzufügen. Es wurde mit unzerlegtem Licht derjenigen Funken, die das intensivste Leuchten hervorrufen, angeregt. Eine Schätzung der Linienbreite wurde mit Hilfe eines Stufengitters mit 30 Platten versucht. Die Breite der D-Linien hat sich zu 0,05 bis 0,06 Å, die Breite der einzelnen Komponenten der 5351-Linie des Tl zu 0,025 Å ergeben. Die Ungenauigkeit der Messung der Linienbreite gestattet zurzeit keine sicheren Schlüsse, doch sind die beobachteten Breiten zwei- bis dreimal größer als die Dopplerbreite. Ein direkter Vergleich mit den in demselben Dampf durch Resonanz erregten Linien konnte leider wegen der schwachen Intensität der Resonanzemission nicht ausgeführt werden. Die beobachteten Breiten liegen jedenfalls in den erwarteten Grenzen, wenn der Überschuß der absorbierten Energie über die Grenzenergie sich zwischen den zerfallenden Atomen gemäß der Erhaltung der Energie und des Impulses verteilt[2].

Im Falle der Emission der 3776-Linie bei TlJ beobachtet man in der Umgebung der Linie bei Verlängerung der Exposition einen starken anscheinend kontinuierlichen Hintergrund.

Eine weitere Untersuchung der angedeuteten Fragen wird die zurzeit dürftigen Vorstellungen über diesen Vorgang vervollständigen.

2. Dreiatomige Halogensalze. Die an zweiatomigen Salzen gewonnenen Erfahrungen gaben Veranlassung zur Erweiterung der Untersuchung auf andere Salze. Besonders dafür geeignet sind die sehr flüchtigen Halogensalze der Metalle der zweiten Gruppe, d. h. Hg, Cd, Zn, welche

[1] Auf die Möglichkeit eines solchen Vorganges hat Prof. J. Franck in seinem Vortrag auf der russischen Physiker-Tagung in Moskau (Dezember 1926) hingewiesen.

[2] Anm. bei der Korrektur. Jetzt liegt eine ausführliche Arbeit von T. R. Hogness und J. Franck vor, wo dies deutlich bewiesen ist. Herrn Prof. J. Franck verdanke ich die Überlassung der Korrekturbogen.

eine niedrige Temperatur des Versuches ermöglichen, was in mancher Hinsicht vorteilhaft ist. Die vor etwa drei Jahren mit Quecksilbersalzen bei Zimmertemperatur angestellten Versuche sind wohl wegen der ungenügenden Dampfdichte gescheitert. Die Versuchsanordnung war jetzt die oben beschriebene, die Temperatur des nur wenig erhitzten Ofens konnte einfach mit einem Thermometer gemessen werden. Die Dampfdrucke der Quecksilbersalze und des CdJ_2 sind im Bereich der kleinen Drucke im Gegensatz zu den oben behandelten Salzen sehr gut bekannt[1]. Die ersten Versuche wurden mit $HgCl_2$ ausgeführt. Bei Steigerung der Temperatur beobachtet man schon bei 50 bis 60° C, d. h. bei einigen tausendstel Millimetern Dampfdruck, auf dem Wege der erregenden Strahlung ein grünes Leuchten, das bei 0,11 mm Dampfdruck (100°) sehr intensiv wird. Diese Emission wurde bei Bestrahlung mit Licht der verschiedensten Funken mit verschiedener Intensität erhalten; am stärksten wirkten Al, Cd, Fe, Ni. Durch Einschieben einer Gelatinefolie vor den Funken wird das Leuchten vollständig ausgelöscht, was unmittelbar beweist, daß die erregenden Wellenlängen im kürzeren Ultraviolett liegen.

Die spektrale Zerlegung des emittierten Fluoreszenzlichtes hat ein kompliziertes Bandensystem ergeben, das bei etwa 5600 Å mit einem Maximum der Intensität einsetzt und sich von da aus mit abfallender Intensität nach kürzeren Wellenlängen hin ausbreitet (Fig. 2)[2]. Die Banden sind nach Rot abschattiert, doch blieb wegen der kleinen Dispersion ihre Linienstruktur unaufgelöst. Nach kürzeren Wellenlängen hin werden die Banden schwächer und diffuser, um zuletzt in ein anscheinend kontinuierliches Spektrum überzugehen, das sich bis etwa 3500 Å ausbreitet.

Ein ähnliches, diesmal aber blaues Leuchten beobachtet man bei $HgBr_2$. Die emittierten Banden sind in Fig. 2 abgebildet. Das Emissionsspektrum breitet sich ins Ultraviolett bis zu etwa 3500 Å aus. Die Anregung mit zerlegtem Licht hat zu dem Ergebnis geführt, daß bei $HgCl_2$ nur diejenigen Linien, die im Bereich von 1850 bis 1900 Å liegen, wirksam sind. Bei $HgBr_2$ erstreckt sich das Anregungsgebiet von 1900 bis 2100 Å[3].

---

[1] Landolt-Börnstein, Tabellen. Siehe auch G. Schmidt und R. Walter, Ann. d. Phys. **72**, 565, 1923.

[2] Das Minimum der Intensität in diesem Bandenspektrum bei etwa 5000 Å, das bei $HgBr_2$ und HgJ_2 sich nicht wiederholt, ist wahrscheinlich durch die Unempfindlichkeit der photographischen Platte im Grünen hervorgerufen.

[3] Die Feststellung des Anregungsgebiets wurde nach der zu Anfang beschriebenen Methode ausgeführt; sie beruht auf der Beobachtung der Fluoreszenz-

Bei Anregung mit Funkenlicht von verschiedenster Zusammensetzung erfahren diese Bandensysteme keine Änderung der Struktur und der Intensitätsverteilung: alle Banden werden als Ganzes ausgestrahlt. Auch bei monochromatischer Erregung haben die einzelnen Fluoreszenzstrahlen dieselbe Farbe des Leuchtens. Diese Unabhängigkeit von der erregenden Wellenlänge wurde auch bei den kleinsten Drucken beobachtet, so war sie nicht der Wirkung der Zusammenstöße zuzuschreiben. Außer

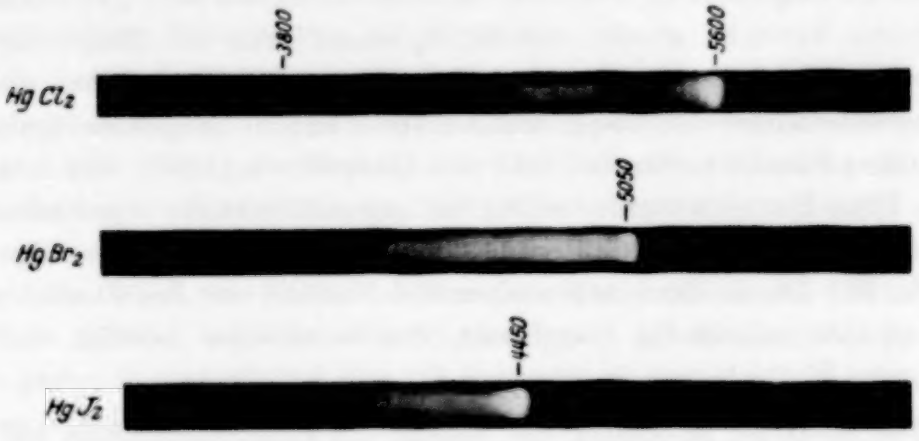


Fig. 2.

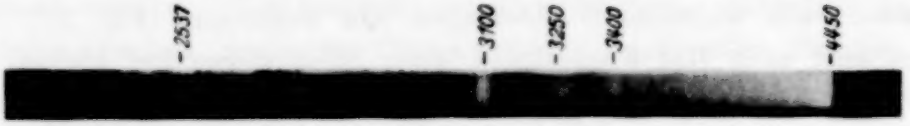


Fig. 3. HgJ_2

dem erwähnten Spektrum war im Ultraviolett, insbesondere im Gebiet der Anregung, keine Emission vorhanden. Wir haben hier somit keine Resonanzfluoreszenz des Moleküls vor uns.

HgJ_2, seiner kleineren Flüchtigkeit entsprechend, muß etwas mehr als $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erwärmt werden; der Dampfdruck, bei welchem das Leuchten beginnt, ist jedoch derselbe. Das emittierte Bandensystem liegt im Violett (Fig. 2). Das Spektrum erstreckt sich ins Ultraviolett bis zu etwa 3250 Å und weist dort Maxima der Intensität bei 3400 und 3250 Å auf[1]. Auch $HgCl_2$ zeigt ein ähnliches Maximum bei 3700 Å.

bündel, die durch einzelne starke Linien hervorgerufen werden; da diese Linien nicht nahe genug aneinanderliegen und nicht gleiche Intensität haben, so ist die Angabe des Anregungsgebiets nur bis auf 20 bis 50 Å genau.

[1] In diesem Gebiet wurden auch von Mc Lennan (Proc. Roy. Soc. **91**, 23, 1914) Banden aufgefunden.

Wegen der schwachen Intensität mußte ihre Untersuchung vorläufig unterbleiben.

Das Auffallendste bei HgJ_2 ist, daß dieses Bandensystem bei Anregung in zwei vollkommen getrennten Spektralbereichen, nämlich von 1850 bis 1870 und von 2100 bis 2200 Å emittiert wird. Das allgemeine Aussehen und die Intensitätsverteilung der Banden ist gänzlich unabhängig davon, in welchem von diesen beiden Gebieten angeregt wird.

HgJ_2 unterscheidet sich noch von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ durch das Auftreten einer intensiven Gruppe von Banden im Ultraviolett bei 3100 Å, die keine Fortsetzung der sichtbaren Banden bilden und, im Gegensatz zu den letzten, nach Violett abschattiert sind. Diese Bandengruppe tritt bei Anregung mit Licht verschiedenster Zusammensetzung immer zugleich

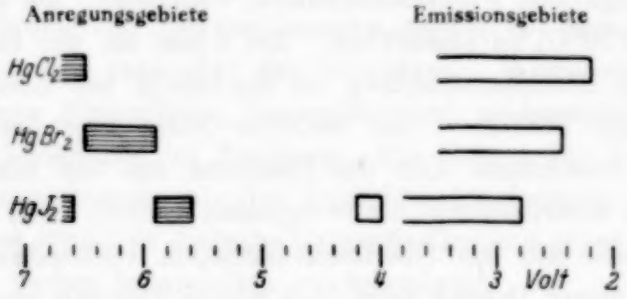


Fig. 4.

mit den sichtbaren Banden und mit ungefähr dem gleichen Intensitätsverhältnis auf, was auf dasselbe Anregungsgebiet hindeutet. Sie ist in Fig. 3 abgebildet.

Die Wellenlängen aller dieser Banden sind im Anhang zu finden.

Die emittierten Spektren, nebst den Anregungsgebieten, sind in Form eines Energieschemas in Fig. 4 zusammengestellt.

Alle hier beschriebenen Banden treten, zugleich mit anderen, auch bei elektrischer Erregung der Dämpfe in Geisslerröhren auf[1]. Bei dieser Art der Anregung sind aber bei $HgCl_2$ und $HgBr_2$ ultraviolette, der Bandengruppe 3100 des HgJ_2 analoge Banden, die bei optischer Anregung fehlen, vorhanden.

Außer den beschriebenen Banden war in den Aufnahmen die Hg-Linie 2537 stets vorhanden. Daß im Dampfbehälter infolge bloßer Erwärmung des Salzes ein merklicher Partialdruck des Hg-Dampfes herrscht, konnte durch optische Anregung der Resonanzstrahlung gezeigt werden.

[1] A. Jones, Wied. Ann. **62**, 30, 1897; J. Lohmeyer, ZS. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1906.

Die Intensität der Emission folgt vollständig den Änderungen der Temperatur des Behälters. Der aus der Pumpe tretende Hg-Dampf wurde dabei durch flüssige Luft ausgefroren.

Versuche mit Hg_2Cl_2 haben kein neues Ergebnis geliefert. Bei etwas höherer Temperatur als für $HgCl_2$ beobachtet man nämlich dieselbe Bandenemission, die durch dieselben Funken am stärksten angeregt wird. Dies entspricht den chemischen Angaben, nach welchen Hg_2Cl_2 im dampfförmigen Zustande aus $HgCl_2$ und Hg besteht. Auch Hg_2J_2 gibt dieselbe violette Emission wie HgJ_2.

Bei allmählicher Steigerung des Dampfdrucks beobachtet man, z. B. bei $HgCl_2$, folgende Änderung des Leuchtens.

Bis etwa 0,5 mm Dampfdruck ist kein Intensitätsabfall, d. h. keine Absorption längs dem Fluoreszenzbündel vorhanden; sie macht sich nur von 2,5 mm (150° C) an bemerkbar. Bei 5 mm ist der Intensitätsabfall demjenigen der Resonanzstrahlung im Hg-Dampf bei Zimmertemperatur ($p = 10^{-3}$ mm) ähnlich. Bei weiterer Steigerung des Druckes bis 20 mm (200°) beschränkt sich das Leuchten nur auf eine 5 mm lange Strecke an der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes. Bei 50 mm (220°) ist das Leuchten nur als Oberflächenemission vorhanden. Schon die bloße Angabe dieser Drucke zeigt, daß wir es hier mit einem ausnahmsweise kleinen Absorptionskoeffizienten zu tun haben, der etwa 10^3 mal geringer als der atomare (Hg) ist. Eine Auslöschung dieser Emission ist sogar bei den höchsten Drucken nicht zu bemerken.

Zur Aufdeckung des Einflusses der Dampfdrucksteigerung auf die Ausbreitung des Anregungsgebiets wurde die schon manchmal erwähnte Methode der Fluoreszenzbündel (Fig. 1) für HgJ_2 angewendet. Der Fluoreszenzstrahl der Cd-Linie 2195 bildete dabei eine ziemlich scharfe Grenze der Anregung, da die benachbarte langwelligere Linie 2265 nur eine ganz schwache und die starken 2300-Linien gar keine Fluoreszenz ergeben. Bei Steigerung des Dampfdrucks von 0,1 mm bis etwa 100 mm blieb die Lage und das Aussehen dieser Grenze ganz unverändert, obwohl bei den höheren Drucken ein starker Intensitätsabfall längs den Fluoreszenzbündeln stattfand. Diese Beobachtung stimmt mit derjenigen, die an zweiatomigen Salzen gemacht wurde, vollständig überein. Es war auch hier von Interesse, dies Verhalten des Anregungsgebiets mit den Absorptionsaufnahmen zu vergleichen. Die Absorption von $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 hat seinerzeit Evans[1] untersucht und außer einigen

[1] E. J. Evans, Phil. Mag. **31**, 55, 1916.

Atomlinien eine kontinuierliche, sich nach längeren Wellenlängen hin ausbreitende Absorption gefunden. Das von ihm untersuchte Spektralgebiet erstreckte sich vom Sichtbaren bis zu 3000 Å. Ich habe die Absorptionsversuche mit dem W-Funken als Lichtquelle und einer 2,5 cm langen Dampfschicht für $HgBr_2$, HgJ_2, CdJ_2 ausgeführt. Von einem Dampfdruck von etwa 0,5 mm an macht sich eine von 1850 Å nach längeren Wellenlängen ausbreitende kontinuierliche Absorption bemerkbar, welche mit den Anregungsgebieten in keinem Zusammenhang steht, kann aber anderen nicht emittierenden Vorgängen im Hg-Halogenmolekül entsprechen. Bei HgJ_2 waren außerdem die Absorptionsgebiete des dichten Hg-Dampfes zu bemerken.

Am Beispiel des HgJ_2 wurde noch der Einfluß von zugesetzten Gasen untersucht. Zu dem Salzdampf von 0,5 mm Druck wurde Argon bis zu einem Druck von 250 mm langsam zugeführt. Man bemerkt dabei keine Änderung der Intensität des Leuchtens. Wenn statt A Luft bis zum Druck einer Atmosphäre zugesetzt wird, so bemerkt man eine unwesentliche Schwächung der Emission. Die Grenze der Anregung bleibt dabei wieder unverlagert, wie bei Dampfdrucksteigerung. Somit zeigen die dreiatomigen Moleküle dieselbe Unempfindlichkeit gegen die Zusammenstöße, wie die vorher behandelten zweiatomigen.

Wir gehen jetzt zur Deutung dieser Tatsachen über.

Es ist vorerst zu beachten, daß die Emission bei ganz kleinen Drucken (10^{-3} mm) auftritt, auf die Begrenzung des erregenden Bündels lokalisiert ist und vom Gaszusatz nicht beeinflußt wird. Daher ist anzunehmen, daß diese Ausstrahlung nicht sekundären Ursprungs (Stoßübertragung, Rekombination, Molekülbildung) ist, sondern primär durch Lichtabsorption der Quecksilberhalogenmoleküle HgX_2 hervorgerufen wird.

Es fällt weiter auf, daß im Gebiet der Anregung, d. h. der Absorption der erregenden Strahlung, sogar bei kleinen Drucken keine Emission vorhanden ist und daß die emittierten Frequenzen bedeutend geringer als die absorbierten sind (vgl. Fig. 4). Dies, zugleich mit der ausgesprochenen Unabhängigkeit des emittierten Spektrums von der anregenden Wellenlänge, weist darauf hin, daß hier kein Resonanzspektrum des ungestörten Moleküls vorliegt.

Die Ausbreitung des Anregungsgebiets, seine Unabhängigkeit von Zusammenstößen machen es wahrscheinlich, daß hier, wie im Falle der zweiatomigen Salzmoleküle, eine optische Dissoziation vorliegt und daß die nicht zur Reemission gelangende Energie für den Dissoziationsvorgang verbraucht wird.

Wir haben folgende Möglichkeiten des Zerfalls des HgX_2-Moleküls:

$$Hg + X_2, \quad HgX + X, \quad Hg + X + X.$$

Der dritte Vorgang bedarf einer beträchtlichen Energie, die für $HgCl_2$ und $HgBr_2$ im anregenden Lichte nicht vorhanden war; er ist somit ausgeschlossen. Für den ersten Vorgang sind nach thermochemischen Angaben folgende Energiequanten nötig:

$X =$	Cl	Br	J	
	53,5	48	30	kcal/Mol
oder	2,3	2,1	1,3	Volt

Der Zerfall nach dem zweiten Schema erfordert ungefähr dieselben Energiewerte [1], nämlich:

$X =$	Cl	Br	J	
	52	41	29	kcal/Mol
	2,3	1,8	1,3	Volt

Die bei der Anregung absorbierten Energiequanten überschreiten merklich diese Werte. Nach Analogie mit der optischen Dissoziation zweiatomiger Salze ist man somit geneigt anzunehmen, daß ein Teil der absorbierten Energie zur Dissoziation, ein anderer zur Anregung der zerfallenden Teile des Moleküls verbraucht werde. Bei der ersten Art des Zerfalls, wo Hg und X_2 frei bleiben, kann man nur die Anregung des Halogens (X_2) erwarten, da die absorbierten Energiequanten zur Dissoziation und gleichzeitigen Anregung des Hg (λ 2537 Å) nicht ausreichen. Es war aber keine den Halogenmolekülen eigentümliche Emission zu beobachten.

Es bleibt somit nur der Zerfall $HgX + X$, bei welchem als anregungsfähige Gebilde das zweiatomige Molekül und das Halogenatom auftreten, übrig. Danach gehören die beobachteten Bandensysteme den Molekülen HgCl, HgBr und HgJ an, was schon früher von Mulliken [2] vermutet wurde. Die beobachtete Emission kommt also dadurch zustande, daß bei Lichtabsorption ein Zerfall des HgX_2-Moleküls in ein angeregtes HgX-Molekül und ein unangeregtes Halogenatom X stattfindet. Es ist außerdem möglich, daß die Zerfallsprodukte eine überschüssige kinetische Energie mit sich führen, da der Anfang der Anregung bei einem Energiequantum liegt, das größer als die Summe der Dissoziationsarbeit und der Anregungsenergie der kurzwelligsten noch beobachteten Emission ist.

---

[1] F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922; H. Fränz und H. Kallmann, ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925.

[2] Phys. Rev. **26**, 1, 1925. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn R. Mecke ist diese Vermutung auch plausibel.

Diese Auffassung wird noch besonders durch das beim HgJ_2 bemerkenswerte Auftreten des zweiten Anregungsgebiets gestützt. Die Energiedifferenz dieser zweiten bei 1860 Å liegenden Anregungsgrenze gegenüber der ersten bei 2200 Å auftretenden beträgt 1,0 Volt (siehe Fig. 4), was, bei Berücksichtigung der Genauigkeit der Grenzbestimmung (50 Å = 0,1 bis 0,2 Volt), mit der ersten Anregungsstufe des Jodatoms ($2\,^2P_2 - 2\,^2P_1$), gleich 0,9 Volt, gut übereinstimmt. Es wird somit verständlich, daß das emittierte Spektrum bei Anregung in den beiden getrennten Gebieten dasselbe ist: nur das frei werdende Jodatom wird dabei in den nächsten metastabilen Zustand $2\,^2P_1$ übergeführt. Bei $HgBr_2$ müßte man eine ähnliche Zweiteilung des Anregungsgebiets mit Auftreten von zwei Grenzen in einem Abstand von 0,4 Volt (150 Å) voneinander erwarten. Dies wurde nicht beobachtet, doch konnte ein entsprechender Intensitätsabfall der Anregung in der Mitte des merklich weiteren (vgl. $HgBr_2$ mit HgJ_2 in Fig. 4) Anregungsgebiets auftreten, der hier, bei Erregung mit Linienspektren, nicht aufgedeckt werden konnte. Wird ein solcher bei weiteren Versuchen gefunden, so wird die hier dargelegte Überlegung an Sicherheit gewinnen.

Die Ursache des Auftretens der HgJ_2-Bande bei 3100 Å ist noch unklar. Die violette Abschattierung derselben deutet darauf hin, daß bei der Emission das Molekül in eine unstabile Konfiguration übergeht.

Die Emission der Hg-Linie 2537 ist auch merkwürdig, da die verfügbare Anregungsenergie zur Dissoziation des HgX-Moleküls + Anregung dieser Linie nicht ausreicht. Man muß somit eine Übertragung der hier ins Spiel gesetzten beträchtlichen Energiequanten auf die ursprünglich freien Hg-Atome für möglich halten, doch bedarf dies einer weiteren Untersuchung.

Ich habe auch mit anderen Salzen einige Versuche gemacht. Den Hg-Verbindungen analoge Banden treten auch bei CdJ_2 und ZnJ_2 auf. Bei ZnJ_2 liegt das langwellige Maximum des Bandensystems bei 6100 Å, bei CdJ_2 bei 6600 Å. Auch der 3100-Bandengruppe des HgJ_2 analoge Gruppen sind hier bei etwa 3300 Å vorhanden. Der Abstand zwischen den einzelnen Banden ist größer als bei HgJ_2; die Intensitätsverteilung der Banden ist dieselbe.

Die wirksamen Wellenlängen liegen bei CdJ_2 in zwei Anregungsgebieten, die hier aber merklich verwaschen sind: das erste Gebiet beginnt bei 2300 Å, steigt bis zu einem Maximum bei 2100 und reicht mit abfallender Intensität bis zu 2000 Å; das zweite Gebiet beginnt bei 1990 und steigt allmählich bis zur Grenze der Beobachtung, d. h. 1850 Å. Bei

ZnJ_2 scheint nur eine von 2100 bis 1850 Å ansteigende Anregung vorhanden zu sein. Die Verwaschenheit der Anregungsgrenze, die bei CdJ_2 und besonders bei ZnJ_2 zutage tritt, ist vielleicht der höheren Temperatur zuzuschreiben, da diese weniger flüchtigen Salze bis zu 375° C erhitzt werden mußten. Eine Untersuchung des Einflusses der Temperaturerhöhung auf die Lage der Anregungsgrenze ist im weiteren beabsichtigt.

Es wurden auch mit PbJ_2 Versuche angestellt. Das Salz mußte bis 450 bis 460° erhitzt werden. Im Sichtbaren beobachtet man ein schwaches, anscheinend kontinuierliches Spektrum, das keine Bandenstruktur aufweist, doch kann sie im Ultrarot liegen. Besonders auffallend ist hier das starke Auftreten der Pb-Atomlinien, nämlich: 4058 (sehr stark), 3684 (stark), 3640 (stark), 2873 (sehr schwach), 2833 (sehr stark), 2614/13 (schwach). Es sind dieselben Linien, die bei sensibilisierter Fluoreszenz[1] auftreten, doch ist das Intensitätsverhältnis ein anderes. Diese Linien entsprechen Übergängen zwischen den angeregten, S_0, S_1, D, d_1, d_2, und den tiefsten, P_0, p_1, p_2, Niveaus des Pb-Atoms[2].

Das Anregungsgebiet des PbJ_2 ist sehr verwaschen (hohe Temperatur?). Alle Funkenlinien im Bereich von 2100 bis 1850 und in der Gegend von 2300 erregen die sichtbare Emission. Die Maxima der Wirkung liegen bei 2026 und 2300. Durch Erregung mit verschiedenen Funken wurde festgestellt, daß das Intensitätsverhältnis des Pb-Linienspektrums zur sichtbaren kontinuierlichen Emission von der erregenden Strahlung abhängt: das Linienspektrum bedarf höherer Frequenzen als das kontinuierliche. Da hier die Linie 3684, die bei Resonanzanregung des Pb-Atoms vollständig fehlt[3], stark vertreten ist, so muß hier auch eine Stoß- oder Dissoziationsanregung vorliegen. Das Auftreten der Atomlinien ist besonders interessant und bedarf weiterer Versuche.

Zum Schluß möchte ich darauf hinweisen, daß die hier behandelte Dissoziationsemission der Moleküle keineswegs nur auf Salzmoleküle beschränkt ist. In allen Fällen, in welchen bei kleinen Drucken eine Emission vorliegt, deren spektrale Zusammensetzung mit der anregenden Wellenlänge in keinem engen und deutlichen Zusammenhang steht, und deren Anregung in einem breiten Spektralgebiet erfolgt, darf man eine solche Ursache des Leuchtens annehmen. Darauf wird bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

---

[1] H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **21**, 316, 1924.
[2] H. Gieseler und W. Grotrian, ebenda **39**, 377, 1926.
[3] A. Terenin, ebenda **31**, 26, 1925.

Anhang.

Infolge der kleinen Dispersion des angewendeten lichtstarken Spektrographen, der Schwäche und Verwaschenheit der Banden, sind die hier angeführten Wellenlängen nur auf 1 bis 2 Å genau und können nur zur Identifizierung der Banden dienen. Meine Messungen stimmen nicht gut mit den alten Angaben von Jones[1] überein, was überhaupt nicht zu erwarten ist, da Jones die Mitte der als Linien aufgefaßten Banden angibt, während ich die Bandenkanten zu bestimmen versucht habe. Außerdem sind viele von mir beobachtete Banden bei Jones nicht erwähnt

HgCl		HgBr		HgJ	
5702	4585	5108	4366	4458	Ultraviolette
676	569	090	341	451	Banden:
648	532	072	314	444	3084
615	516	053	290	433	074
595	508	022	281	425	063
556	480	4988	264	414	053
539	468	974	249	403	043
522	448	958	235	382	031
505	431	942	226	377	021
487	418	923	212	361	009
464	395	889	203	351	3000
436	368	865	190	343	2992
407	346	849	182	333	980
379	331	837	151	322	973
361	311	819	131	313	962
342	297	789	108	301	
303	279	777	098	290	
281	263	763	088	283	
257	231	749	066	271	
231	216	735	057	262	
163	201	720	017	251	
141	184	704		243	
115	170	692		224	
102	153	678		217	
057	138	666		205	
005	123	653		187	
4974	106	641		184	
940	096	624		165	
896	075	611		147	
844		599		127	
823		573		108	
792		560		090	
776		535		073	
762		511		055	
750		484		041	
736		471		023	
721		460			
704		451			
692		446			
680		439			
653		427			
634		413			
613		392			

[1] A. Jones, Wied. Ann. **62**, 30, 1897.

und umgekehrt, was auch wegen der Verschiedenheit der Anregungsarten nicht zu verwundern ist. Die von Lohmeyer[1] mit großer Dispersion vorgenommene Ausmessung der sichtbaren Banden kann nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Die Kanten der intensivsten Banden, die am langwelligen Rande des ganzen Bandensystems liegen, bilden eine charakteristische hervortretende Gruppe, die folgende Kombinationsbeziehungen gibt. In den ersten zwei Zeilen sind die Wellenlängen dieser Gruppe, darunter die auf Vakuum umgerechneten Wellenzahlen, nebst den Quer- und Längsdifferenzen, angegeben.

HgCl			HgBr			HgJ		
5 556		5 615	4 988		5 053	4 424		4 443
5 539		5 595	4 958		5 022	4 413		4 432
17 994	(190)	17 804	20 042	(257)	19 785	22 598	(97)	22 501
(55)		(64)	(122)		(122)	(56)		(56)
18 049	(181)	17 868	20 164	(257)	19 907	22 654	(97)	22 557

Diese Banden sind somit Übergängen zwischen zwei Paaren von Schwingungsniveaus, die dem normalen und dem angeregten Zustand des vermutlichen HgX-Moleküls angehören, zuzuschreiben. Die Schwingungssprünge des Moleküls im normalen (N) und angeregten (N') Zustand sind somit (in cm^{-1}):

	HgCl	HgBr	HgJ
N	185	257	97
N'	60	122	56

Herrn Prof. D. Roschdestvensky bin ich für das Interesse an dieser Arbeit und die bereitwillige Überlassung der reichen Mittel des Optischen Instituts zu Dank verpflichtet. Ich möchte auch Herrn Prof. M. Glagolew für die liebenswürdige Überlassung von reinem Argon meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Optisches Institut.

[1] J. Lohmeyer, ZS. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1906.

Höhere Multipletts im Röntgenspektrum.

Von **J. H. van der Tuuk** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Eine neue Untersuchung der Röntgen-M-Linien im Gebiet der seltenen Erden zeigt, daß die M_α- und M_β-Linien dieser Elemente ganz erhebliche Struktur- und Intensitätsanomalien aufweisen. Das zusammengesetzte Dublett $M_{\alpha_1, \alpha_2, \beta}$ entartet bei diesen Elementen in ein nur teilweise aufgelöstes Multiplett, dessen Struktur sich von Element zu Element ändert. Diese Abweichungen von dem Dublettcharakter werden in Zusammenhang gebracht mit der Vervollständigung der vierquantigen Elektronengruppe bei den seltenen Erden.

Wie in letzter Zeit besonders nachdrücklich von Landé[1] betont wurde, zeigt das gewöhnliche Röntgenspektrum eine Dublettstruktur, die derjenigen der optischen Alkalidubletts weitgehend analog ist. Diese eigentümliche Ähnlichkeit der in ihrer Entstehungsweise so sehr verschiedenen Spektren hängt nach Pauli[2] damit zusammen, daß im Alkaliatom außer einem impulslosen Atomrumpf nur ein Elektron: „das Leuchtelektron" anwesend ist, während bei der Röntgenstrahlenemission aus einer im normalen Atom impulslosen Schale ein Elektron fehlt (Paulischer Reziprozitätssatz).

Es wurde aber gelegentlich darauf hingewiesen[3], daß eine wirkliche Dublettstruktur nur ausnahmsweise in den Röntgenserien auftreten kann, namentlich bei denjenigen Elementen, bei denen im Normalzustand des Atoms nur impulslose Elektronenschalen vorhanden sind. Meistens befindet sich aber an der Außenseite des Atoms eine unvollständige Schale, die auch zum gesamten Impulsmoment des Atoms beiträgt, und dies bedingt eine höhere Termmultiplizität, die sich überdies von Element zu Element ändert. Man kann aber erwarten, daß diese sich energetisch kaum bemerkbar machen kann. In der Tat lehrt uns das Experiment, daß das Röntgenspektrum in erster Annäherung ein Dublettspektrum ist.

Anders schon liegt die Sache, wenn das Atom eine innere unvollständige Schale enthält, wie dies nach Bohr bei den Elementen in der Umgebung der Eisentriade, der Palladium- und Platingruppen und bei den seltenen Erden der Fall ist. Hier kann man in einigen Fällen schon

---

[1] A. Landé, ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923.

[2] W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.

[3] D. Coster und F. P. Mulder, ebenda **38**, 264, 1926. D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ebenda **40**, 765, 1927. J. H. v. d. Tuuk, ebenda **41**, 326, 1927.

eine merkbare höhere Termaufspaltung erwarten. Es wurden denn auch schon früher[1] einige anomale (langwellige) Satelliten von Diagrammlinien, die in den obengenannten Gebieten des periodischen Systems auftreten, als Komponenten eines höheren Multipletts gedeutet. Dabei stellte sich heraus, daß in den meisten Fällen die intensivste Linie des Multipletts sich extrapolatorisch als die Fortsetzung der früheren Dublettlinie auffassen läßt; die neu hinzukommenden Linien liegen auf ihrer weichen Seite.

Man kann aber durchaus nicht von vornherein erwarten, immer eine solche einfache Sachlage anzutreffen. In der Tat ist es mir in neuen Versuchen, über die ich hier berichten will, gelungen, zu zeigen, daß das zusammengesetzte Dublett $M_{\alpha_1, \alpha_2, \beta}$[2] bei den seltenen Erden in ein höheres Multiplett entartet, das sehr wenig mit dem ursprünglichen Dublett gemeinsam hat. Überdies ändert sich die Multiplizität von Element zu Element und es scheint für die seltenen Erden wenig Sinn mehr zu haben, die betreffenden Niveauwerte miteinander oder mit denjenigen anderer Elemente zu vergleichen.

Daß die höhere Termmultiplizität sich besonders bei den M_α- und M_β-Linien der seltenen Erden merkbar machen müßte, ließ sich von vornherein erwarten. In der Elementenreihe Ce (58) bis Cp (71) wird ja nach Bohr die vierquantige Elektronengruppe durch das Hinzukommen der 4_4-Elektronen vervollständigt. Es sind aber gerade diese Elektronen, die bei der Emission der genannten Linien eine Rolle spielen. Die durch die Unvollständigkeit der 4_4-Elektronengruppe verursachte Termmultiplizität muß sich hier also direkt geltend machen. Obwohl Hjalmar[3] in einer früheren Arbeit über die Röntgen-M-Linien in dem Gebiete der seltenen Erden keine Strukturanomalien beobachtet hat, schien es mir doch der Mühe wert, die M-Linien in dieser Umgebung aufs neue zu untersuchen.

Hierzu wurde ein gewöhnlicher Siegbahnscher Vakuumspektrograph mit Glimmer als reflektierendem Kristall benutzt. Als Spaltbedeckung (die Spaltweite war 0,1 mm) wurde ein dünnes Celluloidhäutchen (Dicke etwa 1 μ) verwendet. Als Strahlungsschutz gegen das sichtbare Licht einer Wolframglühkathode diente ein ähnliches Celluloidhäutchen, auf

---

[1] D. Coster und M. J. Druyvesteyn, l. c. J. H. v. d. Tuuk, l. c.

[2] Die Linien M_{α_1} und M_{α_2}, die ein Relativitätsdublett bilden, sind schon von Pb (82) abwärts nicht mehr zu trennen. Die zwei zusammenfallenden Linien sind weiter mit M_α bezeichnet.

[3] E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923, hat die M_α- und M_β-Linien bis zum Element Dy (66) aufweisen können.

das im hohen Vakuum eine außerordentlich dünne Schicht metallisches Magnesium niedergeschlagen war[1]. Es hat sich bei meinen Versuchen herausgestellt, daß die Verwendung dieser Häutchen statt rot gefärbter Goldschlägerhaut und schwarzem Seidenpapier schon auch im Wellenlängengebiet von 6 bis 10 Å.-E. manche Vorteile bietet. Mit einer Röhrenspannung von etwa 6000 Volt und einer Stromstärke von 15 bis 20 mA wurden dann die M_α- und M_β-Linien der Elemente W (74) bis Sm (62) aufgenommen. Die Elemente W (74) und Ta (73) wurden als Metalle die anderen Elemente als ausgeglühte Sulfate auf eine Kupferantikathode gebracht[2].

Die Resultate waren in der Tat überraschend. Die M_α- und M_β-Linien der Elemente W (74) bis Cp (71) zeigen alle dieselbe Struktur; sie sind sehr intensiv und nach der weichen Seite scharf begrenzt. Nach der harten Seite zeigen sie einige dicht aneinanderliegende Satelliten, wahrscheinlich zu dem Spektrum zweiter Art des betreffenden Elementes gehörige Linien (auch „Funkenlinien" genannt). Beim nächstfolgenden Element Yb (70) aber verhält sich die M_α-Linie plötzlich anomal. Sie wird weniger scharf und überdies zeigt sie nach der weichen Seite einen schwachen anomalen Satelliten. Bei den darauffolgenden Elementen wird die Struktur der M_α-Linie stets komplizierter und entartet bei den Elementen Dy (66) bis Sm (62) in ein teilweise aufzulösendes Multiplett, dessen Gesamtbreite bis an das Element Tb (65) mit abnehmender Ordnungszahl des betreffenden Elementes zunimmt. Alle Komponenten dieses Multipletts sind bei den Elementen Dy (66) und Tb (65) ungefähr gleich intensiv. Bei dem Element Sm (62) besteht das Multiplett wieder aus zwei breiten Banden, die nicht weiter aufzulösen sind. In der Fig. 1 gebe ich die Reproduktionen einiger Aufnahmen, aus denen die genannten Strukturänderungen deutlich ersichtlich sind.

Die M_β-Linie hingegen wird in der Elementenreihe Cp (71) bis Sm (62) nicht merklich aufgespalten. Der einzige Unterschied besteht darin, daß diese Linie sich in dieser Elementenreihe ganz langsam etwas verbreitert, während ihre Intensität relativ zu derjenigen der M_α-Gruppe abnimmt. Überdies entfernen ihre kurzwelligen Satelliten sich etwas von der Hauptlinie. In den Tabellen 1 und 2 sind die Wellenlängen und die ν/R-Werte der gemessenen M-Linien gegeben.

---

[1] Siehe A. Dauvillier, C. R. **182**, 1083, 1926.

[2] Die Präparate wurden uns von Freiherrn Auer von Welsbach gütigst zur Verfügung gestellt. Wir möchten ihm auch hier unseren besten Dank dafür aussprechen.

Es wurden immer die Schwerpunkte der Schwärzung dieser breiten Linien ausgemessen. Wo die Breite anormal groß ist, stehen in den Tabellen (bei Gd, Eu und Sm) die ungefähren Grenzen der Banden. Die Satelliten auf der harten Seite der M_α- und M_β-Linien sind mit $M_{\alpha'}$ bzw. $M_{\beta'}$ bezeichnet. Bei den Elementen mit niedrigerer Ordnungszahl als Ho (67) sind die kurzwelligen Satelliten der M_α-Linie, wegen ihrer komplexen Struktur, nicht mehr von den gewöhnlichen Diagrammlinien zu unterscheiden.

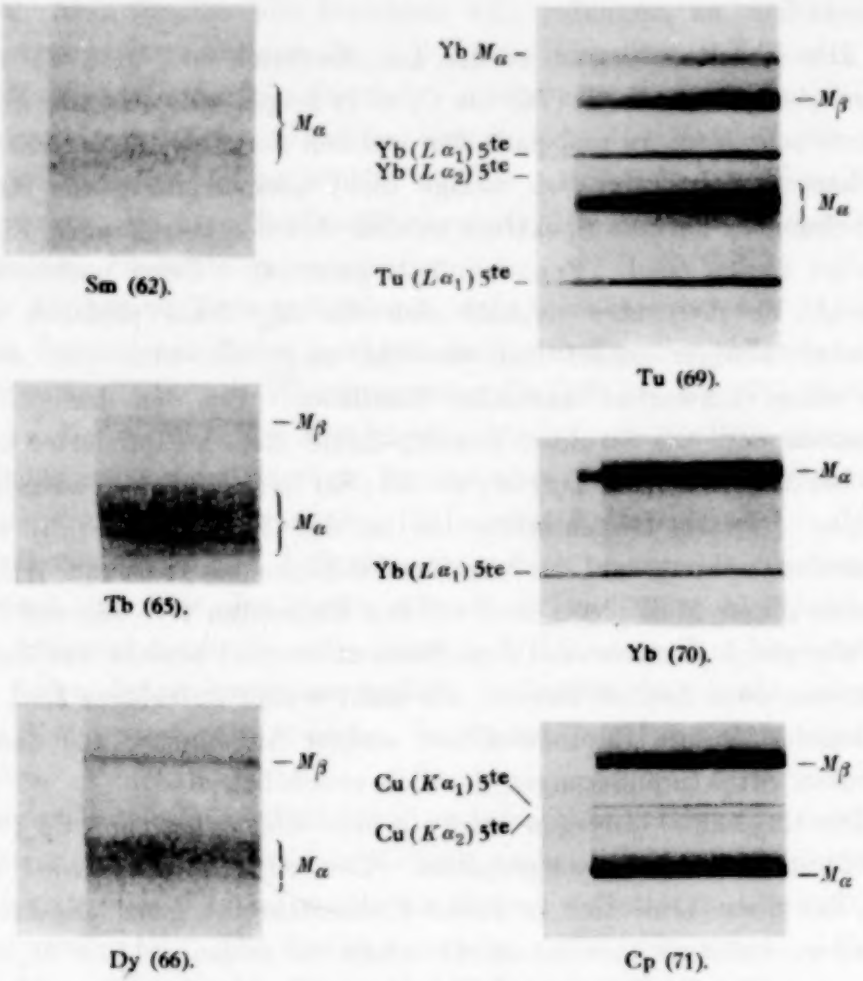


Fig. 1. M_α- und M_β-Linien bei den seltenen Erden.

Um die Linien erster Ordnung von den Linien höherer (in der Figur 5ter) Ordnung unterscheiden zu können, wurde bei den Elementen mit höherer Ordnungszahl als Yb (70) der untere Teil der Platte mit 7 μ Al bedeckt, bei den anderen Elementen wurde statt Al Goldschlägerhaut geeigneter Dicke benutzt. Die Linien erster Ordnung werden hierdurch völlig absorbiert, die Linien höherer Ordnung nicht.

Bei Yb (70) wurde auf der reproduzierten Platte nur die M_α-Linie exponiert. Bei diesem Element erscheint zum erstenmal der anomale Satellit. (In der Figur unter der Hauptlinie M_α.)

Bei Tu (69) treten schon zwei anomale Satelliten auf. (In der Figur kaum zu erkennen.)

Bei Sm (62) ist auf der reproduzierten Platte wieder nur die M_α-Gruppe exponiert.

Tabelle 1. Wellenlängen der M_α- und $M_{\beta'}$-Linien in X-Einheiten.

Element	M_α	$M_{\alpha'}$	M_β	$M_{\beta'}$
W (74)	— — — 6968	6947	6739	6720
Ta (73)	— — — 7238	7215	7007	6987
Hf (72)	— — — 7523	7501	7289	7268
Cp (71)	— — — 7825	7815, 7795	7587	7561
Yb (70)	— — 8154, 8129	8115, 8094	7891	7871, 7865
Tu (69)	— 8484, 8474, 8443	8417	8229	8203
Er (68)	— 8835, 8817, 8781	8751	8571	8541
Ho (67)	— 9211, 9195, 9147	9114	8945	8912
Dy (66)	9600, 9569, 9538, 9508	?	9326	9287
Tb (65)	10042, 10005, 9956, 9913	?	9773	9728
Gd (64)	10500, 10435, 10410 bis 10365	?	10232	—
Eu (63)	11001, 10962, 10910 bis 10860	?	10737	—
Sm (62)	11523 bis 11456, 11421 bis 11362	?	11245	—

Tabelle 2. ν/R-Werte der M_α- und $M_{\beta'}$-Linien.

Element	M_α	$M_{\alpha'}$	M_β	$M_{\beta'}$
W (74)	— — — 130,8	131,2	135,2	135,6
Ta (73)	— — — 125,9	126,3	130,1	130,4
Hf (72)	— — — 121,1	121,5	125,0	125,4
Cp (71)	— — — 116,4	166,6 166,9	120,1	120,6
Yb (70)	— — 111,9, 112,2	112,3 112,6	115,5	115,8 115,9
Tu (69)	— 107,4, 107,5, 107,9	108,3	110,7	111,1
Er (68)	— 103,2, 103,4, 103,8	104,1	106,3	106,7
Ho (67)	— 98,94, 99,11, 99,63	99,99	101,9	102,3
Dy (66)	94,93, 95,24, 95,55, 95,85	?	97,72	98,13
Tb (65)	90,75, 91,09, 91,53, 91,93	?	93,25	93,68
Gd (64)	86,79, 87,33, 87,54 bis 87,92	?	89,07	—
Eu (63)	82,84, 83,13, 83,53 bis 83,92	?	84,87	—
Sm (62)	79,10 bis 79,55, 79,79 bis 80,20	?	81,04	—

Das Erscheinen der langwelligen Satelliten gerade bei dem Element Yb (70), also dort, wo in dem Normalzustand des Atoms aus der 4_4-Elektronengruppe nur ein Elektron fehlt, ist wieder eine starke Stütze für die Auffassung, daß man das Auftreten derartiger anomaler Satelliten als eine Erscheinung höherer Multiplizität zu deuten hat. Bei der Emission einer M_α-Linie fällt ja ein 4_4-Elektron in die einmal ionisierte M-Schale, so daß beim Yb (70) dem emittierenden Atom im Endzustand aus der 4_4-Gruppe zwei Elektronen fehlen. In Bezug auf die Termmultiplizität ist dies nach Pauli gerade dasselbe, als ob nur zwei 4_4-Elektronen anwesend wären, so daß man eine dementsprechende Multiplizität zu erwarten hat[1]. Ähnliches gilt bei den Elementen mit niedrigerer

[1] Auch im Anfangsniveau, wo beim Yb (70) zu gleicher Zeit ein M- und ein N-Elektron fehlen, soll man eine höhere Multiplizität erwarten. Diese wird sich aber wohl kaum bemerkbar machen.

Ordnungszahl, wo bei der Emission der M_α-Linie im Endzustand in der N-Schale bzw. 3, 4 ... usw. Elektronen fehlen. Die experimentelle Tatsache, daß sowohl die Anzahl der Multiplettlinien als die Gesamtbreite des Multipletts bis an das Element Tb (65) zunimmt mit zunehmender Unvollständigkeit der 4_4-Gruppe [die Gesamtbreite des Multipletts entspricht bei dem Element Yb (70) etwa 4 Volt; bei dem Element Tb (65) etwa 10 Volt] und darauf wieder abzunehmen scheint, ist wahrscheinlich auch mit dem Paulischen Satz in vollem Einklang. In derselben Weise, wie ich es in meiner Arbeit über die Röntgen-L-Spektren der leichteren Elemente gezeigt habe[1], läßt sich auch hier mit Hilfe der Untersuchungen von Heisenberg[2] und Hund[3] über die Komplexstruktur der Spektren die Multiplizität der betreffenden Röntgenterme genau angeben. Bis jetzt ist es aber noch nicht möglich, wie es dort gemacht wurde, die Röntgenterme mit optischen Daten in Verbindung zu bringen, da diese bei den seltenen Erden noch völlig fehlen. Daß die M_β-Linie in diesem Gebiet eine kleinere Aufspaltung zeigt als die M_α-Linie, steht wohl mit den kleineren j-Werten der bezüglichen Niveaus dieser Linie in Zusammenhang.

Weiter möchte ich noch einige Bemerkungen über das Niveauschema machen. Schon Nishina[4] hat in seiner Arbeit über die Absorptionsgrenzen der Elemente Sn (50) bis W (74) darauf hingewiesen, daß die N_{VI}- und N_{VII}-Niveaus für die Elemente Ho (67) bis Yb (70) gewisse Unregelmäßigkeiten zeigten. Er berechnete die Termwerte dieser Niveaus der Elemente Ho (67) bis W (74) mittels folgender Beziehungen:

$$N_{\text{VI}} = L_{\text{III}} - L_{\alpha_2} - M_\beta,$$
$$N_{\text{VII}} = L_{\text{III}} - L_{\alpha_1} - M_\alpha.$$

Für die ν/R-Werte der L-Linien benutzte er Costers[5] Messungen und für die M-Linien diejenigen von Hjalmar[6]. Die mit Hilfe dieser Termwerte gezeichneten Niveaukurven zeigten nun die Eigentümlichkeit, daß die N_{VII}-Kurve, welche für die Elemente Au (79) bis Cp (71) schon praktisch mit der N_{VI}-Kurve zusammenfällt, für die Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl als Cp (71), sich wieder von der N_{VI}-Kurve entfernt. Diese im periodischen System ganz ungewöhnliche Erscheinung (die N_{VI}- und N_{VII}-Kurven bilden ein sogenanntes Relativitätsdublett) konnte nicht

[1] J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927.
[2] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.
[3] F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.
[4] Y. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925.
[5] D. Coster, ebenda **44**, 546, 1922; **46**, 956, 1923.
[6] E. Hjalmar, l. c.

aufgeklärt werden. Die Abweichungen waren aber zu groß, um sie etwaigen systematischen Meßfehlern zuzuschreiben. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung muß nun aber darin gesucht werden, daß der Dublettcharakter der Röntgenspektren, wie oben betont wurde, hier absolut verloren geht. Zwar darf man für die Elemente mit höherer Ordnungszahl als Yb (70), also dort, wo die 4_4-Gruppe vollständig ist, energetisch in erster Annäherung von einem Relativitätsdublett reden, aber für die Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl als Cp (71) hat dies gar keinen Sinn mehr. Statt zwei hat man hier eine durch die höhere Termmultiplizität bedingte Anzahl Niveaus. Jedes dieser Niveaus entspricht also einem Energiezustand, in dem das Ion, nachdem eine M_α- oder M_β-Linie ausgesandt ist, zurückbleiben kann. In der Tabelle 3 gebe ich die ν/R-Werte dieser Niveaus, welche der von mir beobachteten Multiplettstruktur des bezüglichen N-Niveaus entsprechen.

Tabelle 3. ν/R-Werte der 4_4-Niveaus.

Element	a) berechnet mittels Komponenten des M_α-Multipletts	b) berechnet mittels der M_β-Linie
W (74)	— — — 3,0	2,8
Ta (73)	— — — 2,1	1,9
Hf (72)	— — — 1,3	1,3
Cp (71)	— — — 0,8	0,8
Yb (70)	— — 0,6, 0,9	0,9
Tu (69)	— 0,5, 0,9, 1,0	1,0
Er (68)	— 0,3, 0,7, 0,9	0,9
Ho (67)	— 0,1, 0,6, 0,8	0,8
Dy (66)	— 0,1,[1] 0,2, 0,5, 0,8	0,8
Tb (65)	— 0,2,[1] 0,2, 0,6, 1,0	1,0
Gd (64)	— 0,3[1] bis 0,1, 0,3, 0,8	0,9
Eu (63)	— 0,1[1] bis 0,3, 0,7, 1,0	1,1
Sm (62)	— 0,3[1] bis 0,1, 0,3 bis 0,8	0,9

Die Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der entsprechenden $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der Niveaus, die mit dem 4_4-Elektron verknüpft sind. Die durch ○ bezeichneten Werte sind mittels der M_β-Linie berechnet, die durch ▌ gekennzeichneten Werte mittels der M_α-Liniengruppe. Zum Vergleich ist das mit dem 5_2-Elektron verknüpfte $O_{II, III}$-Niveau (●), das

[1] Das Negativwerden einiger Niveauwerte muß in diesem Falle dem Umstand zugeschrieben werden, daß die Linien, mit denen diese Niveauwerte berechnet sind, in Wirklichkeit nicht dem M_α-Multiplett angehören. Meiner Auffassung nach sind es Linien zweiter Art, die, wie schon oben gesagt wurde, für diese Elemente nicht mehr von den eigentlichen M_α-Linien zu unterscheiden sind.

sich in diesem Gebiet vollkommen normal verhält, gezeichnet. Ein Vergleich zwischen den Kurven von mir und denjenigen von Nishina[1] läßt unmittelbar erkennen, daß Hjalmar auf seinen Aufnahmen nur die härtere, für die Elemente Ho (67) bis Cp (71) zugleich die intensivere

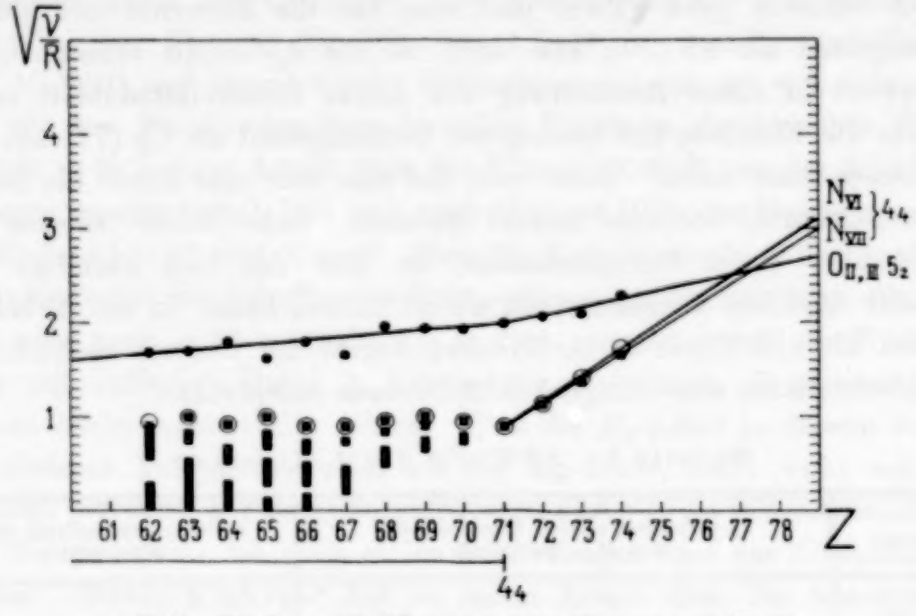


Fig. 2. Die 4_4- und 5_2-Niveaus bei den Elementen 62 bis 78.

Komponente des M_α-Multipletts beobachtet hat. Dasselbe geht auch aus einem Vergleich der Wellenlängentabellen hervor.

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. D. Coster, herzlich danken für das Interesse, welches er meiner Arbeit fortwährend gezeigt hat.

Groningen, Natuurkundig. Lab. d. Rijksuniversiteit, Juni 1927.

[1] Y. Nishina, l. c.

Schrödingers Wellenmechanik und meine mechanischen Theorien.

Berührungspunkte und Divergenzen.

Von **Arthur Korn** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Für eine mechanische Begründung der Schrödingerschen Wellenmechanik wird gezeigt, daß die Gleichungen der Bewegung reibender, kompressibler Flüssigkeiten zu Wellengleichungen derselben Form führen können, wie sie der Schrödingerschen Wellenmechanik zugrunde liegen. Eine Kombination dieser Wellenmechanik mit meinen mechanischen Theorien ist möglich und führt über gewisse Schwierigkeiten einiger Grundvoraussetzungen Schrödingers hinweg.

Die Darstellung, welche Schrödinger[1] der Quantenmechanik gegeben hat, ist deshalb ganz besonderem Interesse begegnet, weil sie die Hoffnung auf eine mechanische Begründung der Quantentheorie neu belebt und die merkwürdigen sogenannten „Quantenbedingungen", welche bei den meisten Darstellungen dogmatisch zugrunde gelegt werden, als Folgerungen der transzendenten Gleichungen herleitet, welche die Eigenwerte gewisser Eigenschwingungsprobleme bestimmen. Nun, die Erklärung der Spektra durch Eigenschwingungen und noch weitergehend die Erklärung der Wirkung elektrischer Teilchen, der Gravitation usw., bildete auch die Grundlage meiner mechanischen Theorien, und wenn einzelnen Naturerscheinungen sowohl die eine, wie die andere Theorie gerecht wird, so müssen tiefgehende Verwandtschaften vorhanden sein, deren Aufdeckung für das Ganze von Nutzen sein wird. Ich möchte einiges hierüber mitteilen und, ohne mich bei allgemeinen Bemerkungen aufzuhalten, gleich in medias res gehen. Denken wir uns in der klassischen Mechanik ein Massenteilchen $m\,(x, y, z)$ von Kräften beeinflußt, welche eine explizite von der Zeit t unabhängige Kräftefunktion $V\,(x, y, z)$ besitzen, so bestehen die Gleichungen:

$$m\,\frac{du}{dt} = -\,\frac{\partial V}{\partial x}, \cdots \tag{1}$$

welche stets das Integral der lebendigen Kraft

$$\tfrac{1}{2}\,m\,(u^2 + v^2 + w^2) + V = \text{const} = c \tag{2}$$

besitzen. Setzen wir, bei gegebener Anfangslage (x_0, y_0, z_0) zu einer Zeit t_0 und irgendwelchen Anfangsgeschwindigkeiten

$$\varphi = \int_{t_0}^{t} (u^2 + v^2 + w^2)\,dt \equiv \varphi\,(x, y, z, c), \tag{3}$$

[1] E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig, Barth, 1927.

so kann man

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z} \tag{4}$$

beweisen, und die Gleichung der lebendigen Kraft nimmt die Form

$$\frac{m}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = c - V \tag{5}$$

an. Um an Stelle der unbequemen quadratischen Gleichung zu einer linearen, wenn auch auf die zweite Ordnung erhöhten partiellen Differentialgleichung zu gelangen, führt Schrödinger statt φ eine neue Funktion ψ durch die Substitution

$$\varphi = \frac{h}{2\pi m} \log \psi \tag{6}$$

ein, und es folgt aus (5) und (6):

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= \frac{h}{2\pi m}\frac{\Delta \psi}{\psi} - \frac{h}{2\pi m}\cdot\frac{1}{\psi^2}\left\{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2\right\} \\ &= \frac{h}{2\pi m}\cdot\frac{\Delta \psi}{\psi} - \frac{4\pi}{h}(c - V), \end{aligned}$$

so daß, wenn $\Delta \varphi$ auch nicht gerade Null, jedenfalls aber $h\Delta\varphi$ (als sehr klein gegen $c - V$) zu vernachlässigen ist:

$$\Delta \psi = \frac{8\pi^2 m (c - V)}{h^2}\psi. \tag{7}$$

Ein anderer Ansatz für die Funktion ψ:

$$\psi = \text{const} \sin\left(\frac{t}{\tau} - \frac{\varphi}{\lambda}\right) 2\pi \tag{8}$$

ergibt unter derselben Voraussetzung:

$$\Delta \psi = \frac{2(c - V)}{m}\frac{\tau^2}{\lambda^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \tag{9}$$

Das sind nun [(7) und (9)] die gewünschten partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die zusammen mit geeigneten Grenzbedingungen in bekannter Weise Eigenwertprobleme und Wellenphänomene in sich schließen, wie sie zur Begründung einer mechanischen Quantentheorie geeignet sind. Es ergibt sich dabei eine Schwierigkeit: Die Differentialgleichung der klassischen Mechanik (5) kann im allgemeinen nicht exakt bestehen, wenn gleichzeitig

$$\Delta \varphi = 0$$

sein soll, und die Voraussetzung der Vernachlässigungsmöglichkeit von

$$h\Delta\varphi$$

muß von Fall zu Fall nachgeprüft werden, sie ist in fast allen Fällen eine ernste Schwierigkeit.

Der Ausweg aus diesem Dilemma ist der, daß man die Gleichung der klassischen Mechanik (5) nur als eine Annäherung an die Wirklichkeit betrachtet, die Gleichung in einer weiteren Annäherung in der folgenden Form annimmt:

$$\frac{m}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\}=c-V+\varepsilon \Delta \varphi, \tag{10}$$

wo ε eine kleine Größe ist. Für

$$\varepsilon = 0$$

erhält man die Bewegung nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, wenn aber ε nicht gleich Null, sondern von Null verschieden, wenn auch sehr klein, vorausgesetzt wird, ergeben sich die bedeutungsvollen Folgen, welche von Schrödinger zur Begründung der Quantentheorie herangezogen worden sind.

Wie kann man die Abweichung von der klassischen Mechanik begründen? Nun kommen wir zu der Brücke, welche von meinen mechanischen Theorien ausgeht, und ich muß zunächst auf einige Grundlagen derselben eingehen.

Ich sehe die Erklärung vieler scheinbarer Fernwirkungen, zunächst der Gravitation, in Eigenschwingungen, welche kompressible Teilchen in einem empirisch inkompressiblen Zwischenmedium ausführen. Das mathematische Problem der universellen Schwingungen

$$\left.\begin{aligned} &\Delta \varphi = 0, \quad \text{im Außenraume,}\\ &\Delta \varphi + k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0, \quad \text{im Innenraume der Teilchen} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

bei Stetigkeit von φ und seinen ersten Ableitungen im ganzen Raume und Verschwinden im Unendlichen, ist ein Eigenwertproblem mit unendlich vielen Lösungen

$$\varphi_j(x, y, z) \sin \frac{t}{T_j} 2\pi \quad \left(T_j \text{ proportional mit } \frac{1}{k_j}\right).$$

Die Lösung mit dem kleinsten k_j, die Grundschwingung, ergibt, wenn die eingebetteten Teilchen alle gleichartig sind. Pulsationen der einzelnen Teilchen mit derselben Schwingungsdauer und Phase; als Folge der Grundschwingung ergeben sich Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, welche in erster Annäherung dem Newtonschen Gesetz entsprechen.

Dem nächstgrößeren k_j entsprechen Schwingungen, als Folge derer eine Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen abgeleitet werden kann, die dem Maxwellschen Abstoßungsgesetz (Abstoßung umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung) entspricht.

Zwei Teilchen, welche in sehr großer Entfernung nur der Gravitation folgen, kommen bei größerer Annäherung immer mehr unter den Einfluß der abstoßenden Kräfte, und es ergibt sich so, in dem Maxwellschen Sinne, eine Theorie der Gase, im besonderen eine Theorie der Reibung und Wärmeleitung in Gasen. Für die Mittelwerte der Geschwindigkeiten in kleinen Raumteilen werden unter Berücksichtigung dieser Abstoßungskräfte die folgenden Gleichungen abgeleitet:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \varepsilon\left\{\Delta u + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right\}, \tag{12}$$

wo P eine gewisse mit ihren ersten Ableitungen in dem Raumgebiet des Mediums eindeutige und stetige Funktion darstellt und ε eine kleine Konstante, welche für die innere Reibung des Gases charakteristisch ist.

Haben die Geschwindigkeiten im besonderen ein Geschwindigkeitspotential, so daß

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \tag{13}$$

dann sind die Gleichungen (12) der folgenden einen Gleichung äquivalent:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -P + \tfrac{4}{3}\varepsilon\,\Delta\varphi + C, \tag{14}$$

in welcher C von x, y, z unabhängig ist.

Ist im besonderen φ explizite von der Zeit t unabhängig, abgesehen von einer additiven Funktion von t allein, so kommt man gerade auf die Gleichung (10), welche man, vom mathematischen Standpunkt, als die Grundlage der Schrödingerschen Untersuchungen ansehen kann.

Jedes Massenteilchen wäre hiernach als ein Konglomerat von sehr vielen Teilchen zu betrachten, die in ungeordneter Durcheinanderbewegung, wie Gase, aufeinander mit den Maxwellschen Abstoßungskräften wirken, nur die Mittelwerte der Geschwindigkeiten folgen den Gesetzen der bekannten Mechanik, die nun aber eine geringe Abänderung erfahren, und zwar genau in dem Sinne, wie sie als Grundlage für die Schrödingerschen Untersuchungen geeignet ist.

Die Massenteilchen können sich natürlich nicht in einem absolut leeren Raume bewegen, sondern wir müssen den Außenraum durch ein Medium erfüllt denken, schon um an der Oberfläche der Massenteilchen den nötigen Gegendruck zu liefern, denn sonst würden ja die Einzelteilchen entsprechend ihrer ungeordneten Bewegung in den leeren Raum hinausfliegen. Nach meinen Vorstellungen muß ja auch dieses Medium die scheinbaren Fernkräfte, Gravitationen, elektromagnetische Wirkungen usw. vermitteln.

Nach den Gleichungen (12), bzw. bei Vorhandensein eines Geschwindigkeitspotentials φ nach der Gleichung (14), ergibt sich sofort eine wichtige Folgerung über das Massensystem, welches ein materielles Teilchen der Mechanik zusammensetzen soll: Die Korrektur, welche für die Schrödingerschen Untersuchungen erforderlich ist, kann nicht eintreten, wenn das Massensystem als inkompressibel angenommen wird, denn dann würde

$$\Delta\varphi = 0^*$$

sein; die Kompressibilität ist für die Medien, in denen die Quantenmechanik begründet werden kann, ein wesentliches Merkmal [1].

Das ist nun mit dem Gang meiner bisherigen Theorienbildung durchaus im Einklang. Ich ziehe zur Erklärung der Gravitation und der elektromagnetischen Erscheinungen die Vorstellung heran, daß in jedem elektromagnetischen Felde mechanische Geschwindigkeiten von der folgenden Form vorhanden sind:

$$u = u_0 + u_1 \cos\frac{t}{T}\,2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T}\,2\pi \ldots, \qquad (15)$$

wo T eine ganz außerordentlich kleine Schwingungsdauer ist, noch ganz außerordentlich klein gegen alle bekannten Schwingungsdauern, also z. B. auch gegen die Schwingungsdauern bei den Röntgenstrahlen; u_1, v_1, w_1 sind den Maxwell-Hertzschen X, Y, Z und u_2, v_2, w_2 den Maxwell-Hertzschen L, M, N proportional, $u_0, v_0\ w_0$ bezeichne ich aus leicht übersehbaren Gründen als sichtbare Geschwindigkeiten, obgleich der Ausdruck nicht immer paßt. Für die Anschauung haben diese Voraussetzungen sehr große Annehmlichkeiten, auch für diejenigen, welche im Grunde solchen mechanischen Erklärungen fernstehen. Wesentlich bei diesen Theorien ist, daß für die elektromagnetischen Erscheinungen im Zwischenmedium

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z} = 0 \qquad (16)$$

vorausgesetzt werden muß, also jedenfalls Inkompressibilität in bezug auf die kleinen Schwingungen mit der Schwingungsdauer T.

Während die wesentlichsten elektromagnetischen Erscheinungen mit der Voraussetzung eines empirisch inkompressiblen Zwischenmediums abgeleitet werden können, gelingt das nicht für die Erscheinungen, für welche bisher die Quantenmechanik allein Rechenschaft zu geben schien, im besonderen die Theorie der Spektra und der Strahlungserscheinungen.

* Was im allgemeinen mit der strengen Gleichung (5) unvereinbar ist.

[1] Wenn ein Geschwindigkeitspotential vorausgesetzt wird.

Wenn ich zur Ergänzung meiner Theorien für diese Erscheinungen schreiten mußte, war ich gezwungen, die Kompressibilität des Zwischenmediums als wesentlich anzunehmen; ich konnte hier vor einigen Jahren die Grundlagen einer Theorie der Spektra als Eigenschwingungen vortragen, die darauf beruht, daß ein Teilchen e um einen Kern m kreist, von dem scheinbare Fernkräfte von der Form

$$\psi(r)\cos kr + \chi(r)\sin kr \qquad (17)\ ^1$$

ausgehen. Es existiert dann eine unendliche Folge von Werten k_j so daß den Bahnen

$$k_j . r = \pi$$

Stabilität zukommt, und wenn sie durch irgendwelche Störungen ein wenig aus den Bahnen abgelenkt werden, legen sich die wahren Bahnen schwingungsartig um die stabilen Bahnen herum; für die Schwingungsdauern ergeben sich ähnliche Gesetze, wie für die Schwingungsdauern der sichtbaren Spektren.

Wechselwirkungen von der Form (17) können nur in wesentlich kompressiblen Medien auftreten, und ich habe stets betont, daß wir für befriedigende mechanische Theorien die Erscheinung werden begründen müssen, daß ein Medium sich gegenüber Schwingungen um so mehr wie ein inkompressibles Medium betragen wird, d. h. um so näher den hydrodynamischen Gleichungen für inkompressible Flüssigkeiten folgen wird, je kleiner die Schwingungsdauern sind. Für so kleine Schwingungsdauern T, wie sie für die Erklärung der elektromagnetischen Erscheinungen heranzuziehen sind, können wir die Bedingungen (16) zugrunde legen, nicht mehr für Schwingungen größerer Schwingungsdauer, und wir haben offenbar in den Atomen noch eine große Mannigfaltigkeit solcher Eigenschwingungen mit wesentlich größerer Schwingungsdauer, als das für die elektromagnetischen Erscheinungen in Betracht kommende T.

Zur Erklärung der Röntgenspektra reichen bereits scheinbare Fernkräfte von der Form der Coulombschen Kräfte

$$\text{const}\ \frac{!}{r^2} \qquad (17')$$

aus; der Grund ist darin zu suchen, daß offenbar die Teilchen, denen die Röntgenstrahlen ihre Entstehung verdanken, den Kernen wesentlich näher kreisen, in Entfernungen, die gewissermaßen unterhalb der Wellenlängen der von den Kernen ausgehenden Wellen liegen.

---

[1] k sehr groß, die Ableitungen von ψ und χ nicht von der Ordnung k groß.

Die Notwendigkeit, für eine mechanische Theorie der sichtbaren Spektren die Kompressibilität des Zwischenmediums als wesentliche Voraussetzung mit heranzuziehen, zusammen mit verschiedenen anderen Untersuchungen, überzeugte mich davon, daß bei der Trennung der mechanischen Geschwindigkeiten in der Form

$$u = u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \ldots,$$

die „sichtbaren" Geschwindigkeiten scheinbar anderen Gesetzen gehorchen, als die mit der kleinen Periode T schwingenden Geschwindigkeiten, daß sie im übrigen oft den Namen „sichtbare" Geschwindigkeiten in keiner Weise verdienen und Schwingungsgeschwindigkeiten enthalten, deren Schwingungsdauern noch sehr klein, aber wesentlich größer als T sein müssen.

Nun, jetzt sehen wir die Brücke, die tatsächlich die Aussöhnung zwischen Quantenmechanik und rationeller Mechanik vermitteln wird: Für die u_0, v_0, w_0 wird die klassische Mechanik mit der Abänderung gelten, wie sie für die Anwendung der Schrödingerschen Untersuchungen erforderlich ist; und zu den u_0, v_0, w_0 werden additiv Schwingungsgeschwindigkeiten

$$u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \ldots$$

hinzutreten, welche der Inkompressibilitätsbedingung im Zwischenmedium entsprechen. In den Gleichungen der Bewegung

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} u + \frac{\partial u}{\partial y} v + \frac{\partial u}{\partial z} w = -\frac{\partial P}{\partial x}$$
$$+ \varepsilon \left\{ \Delta u + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right\} \ldots,$$

bürgt das Glied $\frac{\partial u}{\partial t}$ bzw. $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial w}{\partial t}$ durch den Faktor $\frac{2\pi}{T}$, daß die wesentlichen Teile von u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2 durch lineare Differentialgleichungen bestimmt werden, und wenn wir in ähnlicher Weise wie u, v, w auch P und $\log \mu$ zerlegen:

$$\left.\begin{aligned} P &= P_0 + P_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + P_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ \log \mu &= M_0 + M_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + M_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

so werden sich für u_0, v_0, w_0 und P_0 Gleichungen von der Form ergeben:

$$\frac{\partial u_0}{\partial t} + \frac{\partial u_0}{\partial x} u_0 + \frac{\partial u_0}{\partial y} v_0 + \frac{\partial u_0}{\partial z} w_0 = -\frac{\partial P_0}{\partial x}$$
$$+ \varepsilon \left\{ \Delta u_0 + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u_0}{dx} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right\} \cdots, \qquad (19)$$

gerade so, als ob die

$$u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \ldots$$

nicht vorhanden wären und nur durch besondere Teile von P_0 in Wirkung treten, welche als scheinbare, durch die Schwingungen

$$u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \ldots$$

verursachte Fernkräfte auftreten.

Die Theorien von Schrödinger werden also mit meinen mechanischen Theorien Hand in Hand gehen können, und die Schwingungen

$$u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \ldots$$

werden einmal einen wesentlichen Teil der Kräftefunktionen P_0 liefern, andernfalls, wie oben auseinandergesetzt wurde, zu einer Erklärung der für die Schrödingerschen Theorien meines Erachtens nach unbedingt erforderlichen Zusatzterme

$$\varepsilon \left(\Delta u_0 + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right) \cdots$$

in den Bewegungsgleichungen dienen.

Gegensätzlich zu meinen mechanischen Theorien scheinen mir die an Schrödingers Wellenmechanik anschließenden Bestrebungen zu sein, auch die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes unter Verzicht auf jede mechanische Auslegung durch gänzlich neue Hypothesen in die Wellenmechanik einzuzwängen, ferner glaube ich, daß die Verbindung meiner mechanischen Theorien mit der Wellenmechanik für die u_0, v_0, w_0 weiter läuternd und fortschrittlich auf die Theorie der Spektra, die Strahlungstheorie im allgemeinen und vor allem auf die Theorie der Konstitution der Atome einwirken wird.

Literatur zu meinen mechanischen Theorien.

1. Eine Theorie der Gravitation und der elektrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik. Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, 1. Aufl. 1892/94, 2. Aufl. 1896/98.

2. Über die Entstehung des Erdmagnetismus nach der hydrodynamischen Theorie. Münch. Ber. **28**, 129, 1898.

3. Eine mechanische Theorie der Reibung in kontinuierlichen Massensystemen. Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, 1901.

4. Sur les vibrations universelles de la matière. C. R. **134**, 31, 1902.

5. Le problème mathématique des vibrations universelles. Comm. de la Soc. Math. Charkow, 1903, 1.

6. Sur les fonctions universelles dans l'espace. C. R. **136**, 30, 1903.

7. Sur les fonctions universelles du plan et des surfaces de Riemann. C. R. **136**, 148, 1903.

8. Les vibrations universelles de la matière. Ann. Ec. Norm. **20**, 1, 1903.

9. Über eine mögliche Erweiterung des Gravitationsgesetzes. Münch. Ber. **33**, I. Teil, S. 383—434; II. Teil, S. 563—590, 1903.

10. Studien zur Theorie der Lichterscheinungen, gemeinsam mit K. Stöckl. I. Das Zeemansche Phänomen, Ann. d. Phys. (4), **8**, 312, 1902; II. Die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde, ebenda (4) **9**, 1138, 1902; III. Das Kerrsche Phänomen, ebenda (4) **12**, 875, 1903.

11. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle. Gemeinsam mit Ed. Strauss. Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 277.

12. Über eine Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Form der Ionen. Gemeinsam mit Ed. Strauss, Münch. Ber. **35**, 13, 1905.

13. Über die Theorie der universiellen Schwingungen mit Anwendungen auf die Theorie der Gravitation und der intramolekularen Kräfte. Atti del. IV. Congr. Internaz. dei Mat., Rom **3**, 81, 1909.

14. L'état hélicoidal de la matière électrique; hypothèses nouvelles pour expliquer mécaniquement les phénomènes électriques. C. R. **152**, 306, 1911.

15. Weiterführung eines mechanischen Bildes der elektromagnetischen Erscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 249, 1911.

16. Neue mechanische Vorstellung über die schwarze Strahlung und eine sich aus derselben ergebende Modifikation des Planckschen Verteilungsgesetzes. Phys. ZS. **14**, 632, 1913.

17. Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum. Phys. ZS. **14**, 1109, 1913.

18. Sur l'origine du magnétisme terrestre. C. R. **157**, 1059, 1913.

19. Sur le problème des sphères pulsantes et la théorie de la gravitation. C. R. **158**, 932, 1914.

20. Magnetische Teilchen und rotierende Teilchen. Phys. ZS. **17**, 112, 1916.

21. Über pulsierende Wirbelringe. Phys. ZS. **17**, 262, 1916.

22. bis 33. Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes. 12 Abhandlungen. Phys. ZS. 1917—1919.

34. Das mathematische Problem des gleichförmig bewegten Elektrons. Sitz. Ber. d. Berl. Math. Ges. **17**, 3, 1918.

35. bis 37. Eine mechanische Theorie der Serienspektra. Drei Abhandlungen. Phys. ZS. 1920—1921.

38. Sulle forze d'attrazione e di repulsione negli atomi. Acc. Torino **60**, 89, 1925.

39. Die Konstitution der chemischen Atome. Berlin, Verlag von G. Siemens, 1926.

40. Neue Fortschritte mechanischer Theorien in Physik und Chemie. Phys. ZS. **27**, 801, 1926.

Notiz zum sogenannten Barometereffekt der Höhenstrahlung.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin.

(Eingegangen am 1. August 1927.)

Aus den für das entgegengesetzte Verhalten von Luftdruck und Intensität der Höhenstrahlung gegebenen Zahlenwerten berechnet sich der übliche Wert des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung, obwohl es sich — der einfachsten Annahme zufolge — um eine Absorptionsmessung bei dicken Schichten handeln dürfte.

Mit einem Strahlungsapparat Kolhörster III fanden Myssowsky und Tuwim[1] bei Abschirmung der Höhenstrahlung durch Wasser in Meereshöhe unregelmäßige Schwankungen der Strahlungsintensität, die entgegengesetzt zum mittleren Barometerstand verliefen. Es ergab sich für die relative Größe der Intensitätsschwankungen auf 1 mm Luftdruckänderung 0,7 %, während rechnerisch etwa 0,47 % von rund 2 J zu erwarten waren. Nach dem von den Verfassern angewendeten Maß (2 J = 100) ändert sich zwischen den mittleren Barometerständen von 765 bis 755 mm die Stromstärke von 74,8 bis 77,4, d. h. um 0,05 J, ein Betrag, der unter der Hälfte der Meßfehlergrenze von wenigstens 0,1 J lag.

Inzwischen hat Steinke[2] aus seinen Registrierungen vom 13. bis 25. November 1926, die er nach der Auflademethode mit Drahtnetz ausführte, einen derartigen Effekt mit Sicherheit nachweisen können. Dabei waren Erd- und Umgebungsstrahlen mit Bleipanzern abgeschirmt und die Höhenstrahlung konnte bis zu einem Winkel von $\pm 33^0$ frei von oben einstrahlen. Auf 1 mm Hg Luftdruckzunahme ergab sich eine Verringerung der Ionisationsstärke von 0,0063 J, was nach späteren Angaben 1 bis 1,35 %/mm Hg ausmacht, also bis zum doppelten Betrage, den Myssowsky und Tuwim erhielten.

Aus dem Diagramm Fig. 8 bei Steinke[2] lassen sich etwa folgende Werte entnehmen:

740 mm Hg	1,891 J
750 „	1,826 „
760 „	1,762 „
770 „	1,700 „

Es liegt nahe, diese Beziehung zwischen Luftdruck und Intensität der Höhenstrahlung in der Weise zu deuten, daß die Intensität der Höhen-

[1] L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926.
[2] E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

strahlung je nach der wechselnden Luftschicht entsprechend geschwächt wird, ganz analog den Verhältnissen bei Messungen in Luftfahrzeugen. Dann läßt sich ebenso wie bei diesen, aus den gemessenen Wertepaaren von Luftdruck und Strahlungsintensität der Schwächungskoeffizient bestimmen.

Unter der vereinfachenden und völlig ausreichenden Annahme des einfachen Absorptionsgesetzes — die Anwendung des Absorptionsgesetzes $\varphi(\mu x)$ auf eine diffuse Strahlung bedeutet bestenfalls auch nur eine sehr grobe Annäherung[1] — erhält man aus den vier Wertepaaren nach der Methode der kleinsten Quadrate $\mu\,\mathrm{Hg} = 3{,}7 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und daraus weiter $\mu\,\mathrm{H_2O} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. μ Luft $= 0{,}35 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit den üblich gegebenen Werten[2] des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Dies Ergebnis erscheint prinzipiell von Wichtigkeit. Es stützt die Annahme, daß die Strahlung je nach der durchsetzten Luftmenge geschwächt wurde, und läßt den Schluß zu, daß die Höhenstrahlung zu mindest den größten Teil der Atmosphäre durchsetzt hat. Infolgedessen entsprechen die Bedingungen einer Absorptionsmessung bei rund 76 cm Hg Abblendung und ergeben trotz dieser Schichtdicke einen Absorptionskoeffizienten, wie er (nach Steinke) bei Abblendung durch Blei nur in den ersten Zentimetern auftreten sollte. Es dürfte sich lohnen, diese Messungen weiter zu verfolgen.

---

[1] Stefan Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 605. Leipzig 1927.
[2] W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **36**, 147, 1926.

Berichtigung zu der Abhandlung „Die experimentelle Begründung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und seiner Verallgemeinerung".

Von **N. v. Kolossowsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 25. Juli 1927.)

In meiner Abhandlung unter oben angeführtem Titel[1] war irrtümlicherweise angenommen, daß $\lim\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_{T=0} = 0$. In Wirklichkeit folgt diese Bedingung aus der Gleichung $\lim\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=0} = 0$ nicht. Demnach müssen wir schließen, daß die Betrachtung des Verlaufs der Dampfdruckkurve nicht zum allgemeinen Beweis des Nernstschen Wärmetheorems geeignet ist und dieser Beweis nur für den Fall eines entarteten Gases gilt, welcher beim absoluten Nullpunkt ein endliches Volumen hat. Auf Grund derselben Überlegungen sind auch die Formeln (3), (6) und (9) ungültig.

Ich sage hier Herren A. Magnus, W. H. Keesom und W. P. Jorissen meinen verbindlichsten Dank, welche meine Aufmerksamkeit auf diesen Umstand gelenkt haben.

Zur vorstehenden Berichtigung von Herrn N. v. Kolossowsky.

Von **J. J. van Laar** in Tavel bei Clarens (Schweiz).

(Eingegangen am 29. Juli 1927.)

Da in der betreffenden Notiz[2] auch mein Name genannt wird, so ist Herr Prof. Dr. K. Scheel so gütig gewesen, mir obenstehende Berichtigung zur Einsicht zuzuschicken.

Ich habe dazu nichts anderes zu bemerken, als daß sowohl Prof. Verschaffelt in Gent als ich schon früher Herrn von Kolossowsky auf seine Irrtümer aufmerksam gemacht haben[3]. Insbesondere habe ich mich dabei schon gegen das Theorem VIII (S. 511 l. c.) gekehrt. Die Größen c' und c_p werden bei sehr niedrigen Temperaturen nicht einander gleich, sondern sind alsdann unendlich viel verschieden (Gasentartung ausgeschlossen).

Tavel bei Clarens, Schweiz, am 28. Juli 1927.

---

[1] ZS. f. Phys. **43**, 509, 1927.
[2] ZS. f. Phys. **43**, 509—511, 1927.
[3] Journ. chim. phys. **23**, 238—241, 1926 und **24**, 115—119, 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ein Meßinstrument für starke α-Strahlenpräparate.

Von **Hans Fränz** in Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927.)

Mit einem kleinen Schutzringkondensator wird in geeigneter Entfernung vom Ende der Reichweite der α-Strahlen die differentiale Ionisation gemessen. Mit dem Instrument lassen sich auch Reichweiten und Luftäquivalente rasch und bequem messen, sowie Aufschlüsse über den Homogenitätsgrad einer gegebenen α-Strahlung gewinnen.

Die Messung starker α-strahlender Präparate bereitet bekanntlich wegen des großen Ionisierungsvermögens der α-Strahlen besondere Schwierigkeiten. Die totale Ionisation, die von solchen Präparaten hervorgerufen wird, ist so groß, daß man mit den gewöhnlich zur Verfügung stehenden und bei solchen Messungen leicht zu handhabenden Spannungen von einigen 100 Volt in der Ionisationskammer bei weitem keine Sättigungsströme mehr erhält. Nach Messungen von H. Fonovits[1] beträgt z. B. in einem Plattenkondensator von 4 cm Plattenabstand, in dem sich ein Po-Präparat von etwa 1,8 mg Radiumäquivalent befindet, selbst bei einer Spannung von 2000 Volt der Strom erst 80 % des Sattwertes. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit wurden bereits einige Wege vorgeschlagen. I. Curie[2] und P. Curie[3] lassen durch teilweise Abschirmung und Ausblendung nur einen Teil der α-Strahlen in den Meßkondensator eintreten. S. Maracineanu[4] benutzt für Po den Ohmschen Teil der Stromspannungskurve. Im folgenden soll nun eine Meßanordnung beschrieben werden, die vor den bisher angegebenen einige Vorzüge aufweist. Sie benutzt nicht die totale Ionisation, die von den α-Strahlen hervorgerufen wird, sondern die differentiale in einer geeigneten Entfernung vom Ende der Reichweite[5]. Eine solche Messung läßt sich einfacher und schneller ausführen und ergibt einen gut definierten Meßwert, der in sehr übersichtlicher Weise von der Zahl der α-Teilchen abhängt, die das zu messende Präparat in der Zeit-

[1] H. Fonovits, Wien. Ber. **128**, 761, 1919.

[2] I. Curie, C. R. **176**, 1462, 1923.

[3] P. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 142, 1925.

[4] S. Maracineanu, C. R. **177**, 682, 1923.

[5] Die benutzte Anordnung ähnelt denjenigen, die von R. W. Lawson (Wien. Ber. **124**, 637, 1915) und von I. Curie und F. Behounek (Journ. de phys. et le Radium (6) **7**, 124, 1921) zur Bestimmung der Braggschen Kurve verwendet wurden.

einheit aussendet. Ferner wird die Gefahr der radioaktiven Verseuchung des Instruments stark vermindert, da das zu messende Präparat nicht ins Innere des Instruments gebracht wird. Außerdem eignet sich das Instrument aber auch zur Bestimmung der Ionisationen als Funktion des von den α-Strahlen zurückgelegten Weges, d. h. der Entfernung von der Strahlenquelle (Braggsche Kurve), und damit zur Bestimmung von Reichweiten und zur genauen und schnellen Messung der Luftäquivalente von Absorptionsfolien, sowie zur Beurteilung des Homogenitätsgrades der untersuchten α-Strahlung.

Die wesentlichen Teile des Meßinstruments sind in Fig. 1 a im Aufriß dargestellt, Fig. 1 b zeigt einen Horizontalschnitt durch den Kondensator *K*, Fig. 1 c einen Schnitt in der Ebene der Kondensatorplatte *B*.

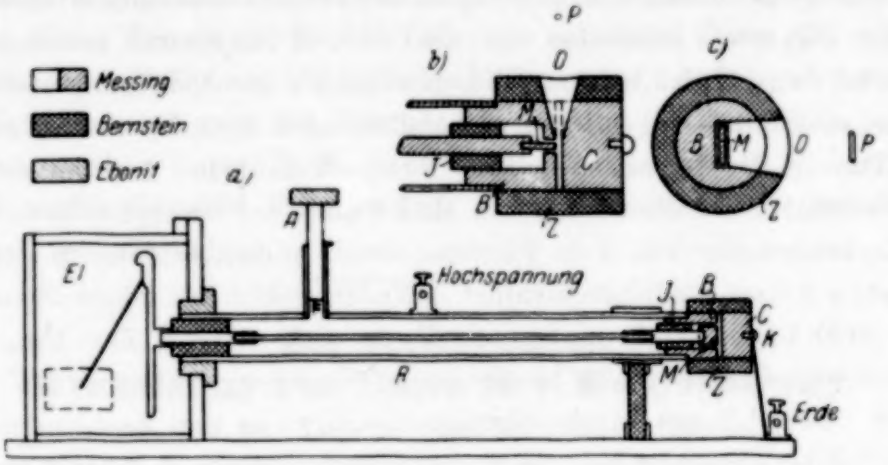


Fig. 1.

Die kreisförmigen Platten des Kondensators, die Oberflächen zweier massiver Metallklötze *B* und *C*, haben einen Durchmesser von 16 mm, der Plattenabstand beträgt 1 mm. Die Kondensatorplatte *B* besteht aus zwei Teilen: der rechteckigen Mittelplatte *M* von 1×7 mm Größe, die mit dem Elektrometer *El* verbunden ist, und dem Schutzring. Die Breite des Zwischenraums zwischen Mittelplatte und Schutzring beträgt 0,5 mm. Der Isolator *I*, der die Mittelplatte trägt, besteht aus Bernstein und ist so angeordnet, daß er von den α-Strahlen nicht getroffen werden kann. Der ganze Kondensator befindet sich in einem Bernsteinzylinder *Z*. Auf der einen Seite besitzt der Kondensator, wie aus Fig. 1 b und 1 c ersichtlich, eine etwa pyramidenförmige Aussparung, deren Öffnung *O* mit einem sehr dünnen Häutchen (etwa 0,1 bis 0,2 mm Luftäquivalent [1]) überspannt

[1] Das Häutchen wurde durch Ausgießen einiger Tropfen Zaponlack auf Wasser hergestellt.

ist. Die Größe der Aussparung ist so gewählt, daß die α-Strahlen eines Präparats von etwa 10×10 mm Größe ungehindert in den eigentlichen Meßkondensator eintreten können, wenn es sich in mindestens 20 mm Entfernung von der Kondensatormitte befindet. Als Elektrometer dient ein gewöhnliches Goldblattelektroskop *El*, das sich in etwa 15 cm Entfernung von dem Kondensator befindet, damit auch solche α-Strahlenpräparate gemessen werden können, die eine γ-Strahlung aussenden. Die Verbindung zwischen der Mittelplatte *M* des Kondensators und dem Elektroskop liegt im Innern des Schutzrohres *R*, das in dem Schutzring der Kondensatorplatte *B* endet. Dieses Rohr *R* liegt dauernd an der Hochspannungsbatterie. Die Mittelplatte des Kondensators und das Elektroskop werden beim Beginn der Messung durch die Aufladevorrichtung *A* auf das Potential des Rohres *R* aufgeladen, während die zweite Kondensatorplatte mit der geerdeten Grundplatte des Apparats verbunden ist. In üblicher Weise wird mit Hilfe eines Ablesemikroskops der Potentialabfall in Skalenteilen pro Minute gemessen. Zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit ist an dem Goldblatt ein dünner Platindraht angebracht.

Das zu messende Präparat *P* wird an einem Schlitten befestigt, der durch Zahntrieb verschiebbar ist, und dessen Stellung an einer Skale mit Nonius abgelesen werden kann. Um die Entfernung des Präparats vom Kondensator genau zu bestimmen, ist auf der Grundplatte des Apparats ein Spiegel mit einer Marke in genau ausgemessener Entfernung von der Mitte des Kondensators angebracht, auf die das Präparat zuerst eingestellt wird.

Bei den Messungen zeigte sich zunächst, daß der Nulleffekt (natürliche Zerstreuung) in dem Instrument verschwindend klein ist. Im ganzen für die Messungen benutzten Skalenbereich des Elektroskops konnte im Verlauf einer halben Stunde keine merkliche Bewegung des Goldblatts beobachtet werden, solange sich kein radioaktives Präparat in der Nähe befand. Auch die γ-Strahlenempfindlichkeit des Instruments ist außerordentlich klein. Erst bei Radiumpräparaten von etwa 1 mg macht sich die Wirkung der γ-Strahlen bemerkbar, und zwar treten zwei Effekte auf: ein gesättigter Strom im Gehäuse des Elektroskops, der eine Entladung bewirkt, und ein ungesättigter Strom in dem Schutzrohr *R*, der eine Aufladung des Instruments hervorruft. Durch geeignete Bleischirme, besonders vor dem an den Kondensator anstoßenden Ende des Rohres *R*, läßt sich nun auch bei sehr starken γ-strahlenden Präparaten eine so weitgehende Kompensation der beiden Effekte gegeneinander erreichen, daß nur eine kleine γ-Strahlenkorrektion übrigbleibt, die zugleich mit der β-Strahlen-

korrektion durch Abschirmen der α-Strahlen mit einer Folie geeigneter Dicke bestimmt wird. Beide Korrektionen betragen zusammen etwa $^1/_2$ bis 1% des Meßwerts.

Das Instrument mit den oben angegebenen Dimensionen eignet sich zur Messung von α-Strahlenpräparaten von etwa 0,01 bis 3 mg Radiumäquivalent. Durch Änderung der wirksamen Kondensatordimensionen (der Platte M und des Plattenabstandes) läßt es sich ohne Schwierigkeiten auch für zehnmal stärkere oder zehnmal schwächere Präparate einrichten. Ausreichende Sättigung ist bei einer Spannung von 300 bis 400 Volt nach bekannten Daten sicher vorhanden, zumal da die α-Strahlen den Kondensator senkrecht zum elektrischen Felde durchlaufen, also die Wiedervereinigung der Ionen infolge von Säulenionisation weitgehend unterdrückt wird.

Geeicht wurde das Instrument mit einem Po-Präparat, dessen Stärke durch Zählung der α-Teilchen ermittelt wurde, die im Vakuum durch ein

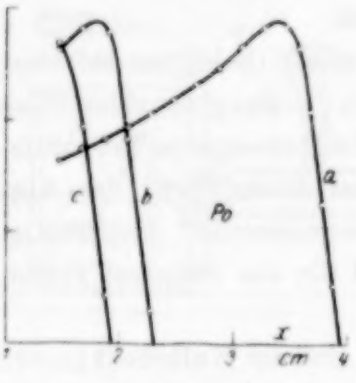


Fig. 2.

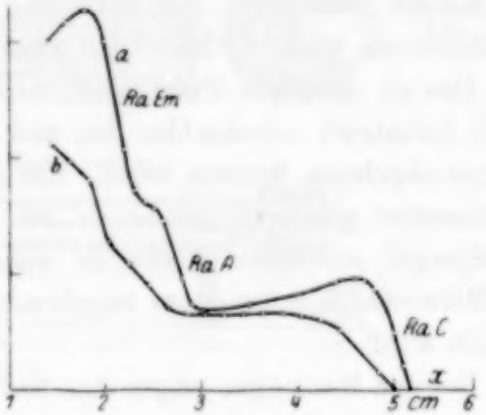


Fig. 3.

genau ausgemessenes Diaphragma in bestimmter Entfernung vom Präparat in einen Spitzenzähler eintraten. Eine Nacheichnung läßt sich auch mit Hilfe eines RaC-Präparats oder eines geeignet geformten Emanationspräparats jederzeit ausführen.

Mit dem erwähnten Po-Präparat wurde der im Kondensator hervorgerufene Ionisationsstrom in Abhängigkeit von der Entfernung x des Präparats von der Kondensatormitte gemessen. Multipliziert man die so gemessenen Werte zur Reduktion auf gleichen wirksamen Raumwinkel mit x^2, so erhält man die in Fig. 2 mit a bezeichnete „Braggsche“ Kurve, die ihrer Form nach befriedigend z. B. mit den Präzionsmessungen von Geiger[1] übereinstimmt. Die Kurven b und c in Fig. 2 wurden erhalten,

[1] H. Geiger, ZS. f. Phys. 8, 45, 1921.

indem in den Weg der α-Strahlen zwei Glimmerblättchen verschiedener Dicke eingeschaltet wurden. Aus den Kurven lassen sich die Luftäquivalente der Glimmerblättchen auf etwa ± 0,1 mm genau entnehmen. Eine solche Messung zeigt übrigens auch, wie weit die untersuchte Folie homogen ist.

Die Kurve *a* der Fig. 3 zeigt die Braggsche Kurve für ein dünnwandiges Glasröhrchen mit Ra-Emanation. An der Kurve fällt auf, daß das erste Maximum, das den α-Teilchen von Ra Em entspricht, fast doppelt so groß ist wie die Maxima der Ra A- und Ra C-Teilchen. Der Grund hierfür ist, daß sich dicht vor dem Emanationsröhrchen zur Abblendung der inhomogenen Randstrahlen ein schmaler Aluminiumspalt befand. Wegen der verschiedenen räumlichen Verteilung der Ra Em und des Ra A und C — Ra A und C befinden sich auf den Wänden des Röhrchens — ist die Zahl der Ra Em-α-Teilchen, die durch den Spalt treten, größer als die Zahl der α-Teilchen, die von Ra A bzw. Ra C herrühren. Im Extremfall eines sehr schmalen Spaltes wäre die erste Zahl gerade doppelt so groß wie die beiden anderen. Allgemein ergibt sich für das Verhältnis der Zahlen der Wert $1 + \frac{\sin \varphi}{\varphi}$, wenn φ der Winkel ist, unter dem die Spaltbreite von der Mitte des Röhrchens aus erscheint. Der aus den bekannten Dimensionen von Röhrchen und Spalt berechnete Wert stimmt gut zu der Höhe der Maxima in der Kurve *a* der Fig. 3. Die Kurve *b* ist ebenfalls mit einem Emanationsröhrchen aufgenommen, aber ohne die Randstrahlen abzublenden. Sie gibt ein deutliches Bild von der Inhomogenität der α-Strahlung.

Das hier beschriebene Instrument ermöglicht es, alle die oben angeführten Messungen, die im Laboratorium oftmals erforderlich werden, ohne besondere Vorbereitungen in kurzer Zeit auszuführen. Statt in Milligramm Ra-Äquivalent läßt sich die Stärke eines Präparats auch in ESE — bei homogener α-Strahlung durch einfache Umrechnung, bei inhomogener Strahlung durch Integration der Braggschen Kurve — ausdrücken.

Charlottenburg, im Juli 1927.

Über das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum.

Von **H. Rausch von Traubenberg** und **R. Gebauer** in Prag.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1927.)

Das Problem wird in der vorliegenden Arbeit mit verbesserten experimentellen Hilfsmitteln erneut in Angriff genommen und der Einfluß des Feldes im feldfreien Raum jetzt an den Komponenten der Feinstruktur erkannt und diskutiert.

Das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem plötzlichen Übertritt aus einem felderfüllten Raum in einen feldfreien Raum wurde nach einem von H. Rausch von Traubenberg[1] angegebenen Verfahren von B. M. Bloch[2] eingehender untersucht. Bei diesem Verfahren wurde eine Lo Surdo-Röhre benutzt, deren Kathode mit einem sehr engen Schlitz versehen war. Der Durchgriff des Feldes ließ sich auf diese Weise auf ein Minimum herabdrücken. Der Nachweis, daß die bewegte Intensität auch im feldfreien Schlitz in genügender Stärke vorhanden war, ließ sich durch den Dopplereffekt nach dem Verfahren von Rau nachweisen. Die Untersuchung von Bloch ergab, daß die Hauptintensität der im Felde aufgespaltenen Linie beim plötzlichen Übergang in den feldfreien Raum zusammenbrach und nur eine sehr geringe Intensität sich auf eine sehr kurze Strecke in den Schlitz hinein fortsetzte.

Um nun genauer zu entscheiden, wieweit und in welcher Weise sich die Fortsätze der zerlegten Linie in den feldfreien Raum hineinerstrecken, gingen wir mit wesentlich verbesserten optischen Hilfsmitteln von neuem an die Bearbeitung des Problems. Die experimentelle Durchführung dieser Arbeit bildet im wesentlichen die Prager Dissertation des Herrn R. Gebauer.

Es kam jetzt ein neuer, lichtstarker 2-Prismen-Spektralapparat mit Steinheilscher Optik in Verwendung. Die Aufnahmen wurden, um die Störung der Lichtemission herabzudrücken, bei wesentlich geringeren Drucken ausgeführt, und zwar bei 0,04 mm Hg-Druck, während die Blochschen Aufnahmen bei 0,3 mm Hg-Druck erhalten wurden. Außerdem wurde jetzt, einem Vorschlage von Herrn Bloch entsprechend, die Abbildung auf den Spalt durch einen Glanschen Nicol hindurch vorgenommen. Dadurch konnten wir erreichen, daß die Trennungslinie

[1] H. Rausch von Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924.
[2] B. M. Bloch, ZS. f. Phys. **35**, 894, 1926.

zwischen felderfülltem und feldfreiem Raum am Spektralbild selbst sehr deutlich zutage trat. Bei $H\gamma$ z. B. ist die Mittelkomponente der Zerlegung im Felde senkrecht zu den Feldlinien polarisiert. (Elektrischer Vektor senkrecht zum Felde). Diese wird also bei π-Stellung des Nicols nicht hindurchgelassen. Im feldfreien Raum erscheint die Linie jedoch ungeschwächt. Das Verhalten der unzerlegten Linie legt uns somit die Grenze mit großer Schärfe fest.

Die Röhre war im wesentlichen in derselben Weise konstruiert wie die von Bloch, nur benutzten wir, dem geringeren Druck entsprechend, einen größeren Durchmesser des Kathodenhalses und der Kathode. Bei der Blochschen Röhre betrug der Kathodendurchmesser 6,2 mm, bei uns 14 mm. Mit der Entladespannung gingen wir bis zu 30000 Volt.

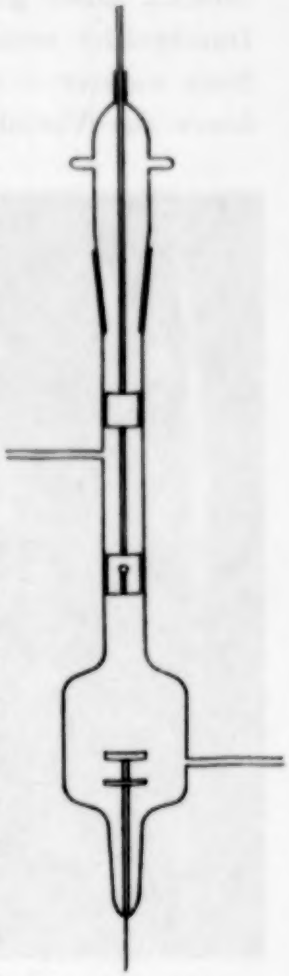


Fig. 1.

Aus dem Dopplereffekt ergab sich eine Geschwindigkeit der Kanalstrahlen von etwa $5 \cdot 10^7$ cm. Da nach der Rauschen Anordnung jedoch nur eine Komponente der Geschwindigkeit gemessen wurde, ist dieser Wert sicher zu klein. Legt man die Messungen von Dasannacharya[1] zugrunde, so würde sich eine Geschwindigkeit von etwa $9{,}10^7$ cm/sec ergeben. Der Schlitz in der Kathode hatte eine Weite von 0,1 mm. Die Kathode ließ sich mit Hilfe eines Schliffes leicht auswechseln und einstellen. Zur Verwendung kam in der Nachströmung elektrolytischer Wasserstoff, zur Evakuierung diente eine Hg-Diffusionspumpe unter Vorschaltung von Ausfriergefäßen.

Die Aufnahmen erforderten Expositionszeiten bis zu 6 Stunden. Dabei gelang es uns aber, die Feinstruktur fast in allen Komponenten zu erhalten.

Resultate. Die von uns gefundenen Resultate mögen an Hand der erhaltenen Spektralaufnahmen diskutiert werden. Fig. 2 gibt die Aufnahme Nr. 93 vergrößert wieder.

Die Aufnahmen wurden von uns mit Hilfe eines Zeisskomparators und eines Photometers nach Moll ausgemessen. Auf Grund dieser Ausmessungen wurde Fig. 3 für das Spektralbild von $H\gamma$ maßstäblich angefertigt[2].

[1] B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. **77**, 609, 1925.

[2] Nach der langwelligen Seite ist die Trennung der Komponenten in den Fortsätzen allerdings nicht deutlich.

Man erkennt auf dieser Figur an der Grenze zwischen felderfülltem und feldfreiem Raum die Komponenten der Feinstruktur von $H\gamma$, 18, 15, 12, 5, 2*; unten sind auf der Figur die theoretisch sich ergebenden π-Komponenten nach Sommerfeld eingezeichnet. Außerdem sieht man aus dem dachförmigen Zusammenlaufen der Linien innerhalb der Zone *a* deutlich einen geringen Durchgriff des Feldes. Nach Aufhören dieses Durchgriffes erscheint im feldfreien Raum dann die unzerlegte Linie. Nach unserer Ansicht kommt die Feldverteilung im Schlitz (Durchgriff) durch das Verhalten der ruhenden Intensität optisch zum Ausdruck.

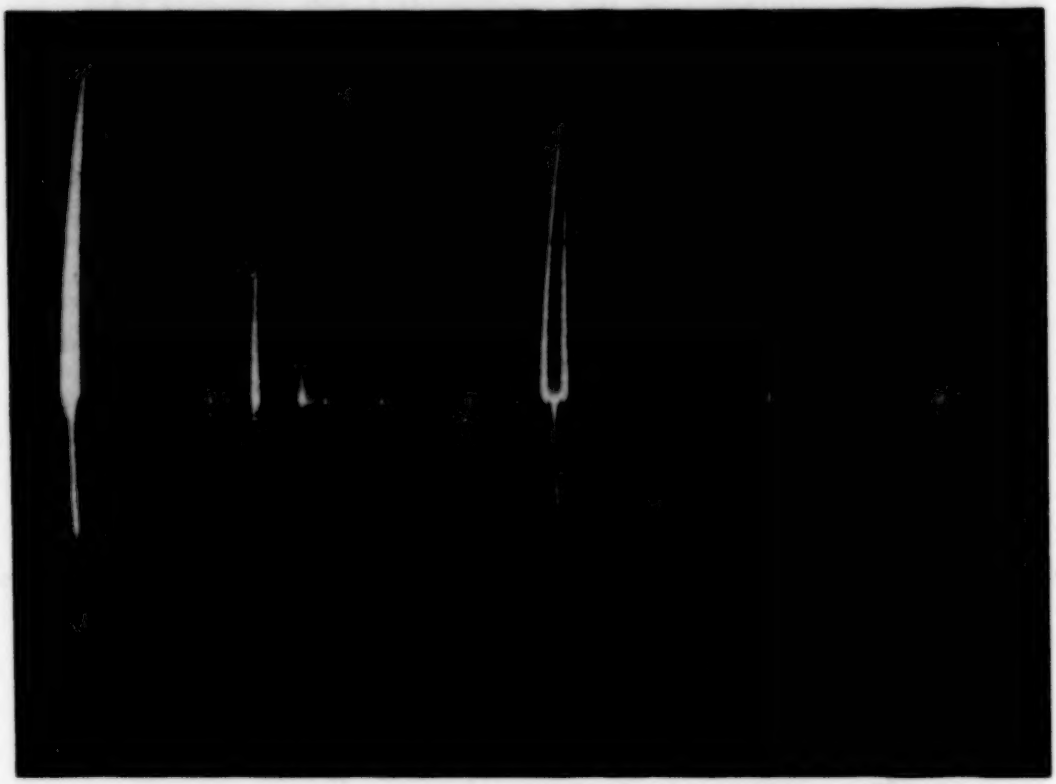


Fig. 2.

Jenseits der Zone *a* ist sicher der Schlitz als vollkommen feldfrei anzusehen, wie sich auch aus dem Verhalten der Mittelkomponente ergibt. Die Komponenten 18 und 15 setzen sich jedoch mit Deutlichkeit beide in den feldfreien Raum fort und sind auf eine Länge von etwa 1 mm von der Grenze noch nachweisbar. Bei diesen Fortsätzen der Komponenten, die wir der bewegten Intensität zuschreiben, fällt es deutlich auf, daß ihr Abstand von der unzerlegten Linie im feldfreien Raum nicht konstant

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 373.

bleibt, vielmehr sich immer mehr und mehr verringert. An dem Ende der Fortsätze beträgt der Abstand nur noch etwa die Hälfte wie an der Basis. Bei der angenommenen Kanalstrahlgeschwindigkeit von etwa $9 \cdot 10^7$ cm/sec würde demnach der Einfluß des Feldes in etwa 10^{-9} sec auf die Hälfte gesunken sein. Die Aufspaltung selbst zeigt somit die Tendenz, im feldfreien Raum allmählich zu verschwinden. Die Intensität der Fortsätze verringert sich bei fortschreitendem Hineinragen derselben in den feldfreien Raum immer mehr und mehr. Nach einer Länge von etwa 1 mm war mit dem Photometer keine Schwärzung mehr nachweisbar.

Wir haben versucht, die Funktion, nach welcher die Abklingung erfolgt, abzuschätzen. Indem sich aber diese provisorischen Messungen sehr ungenau gestalteten, können wir vorläufig nur so viel aussagen, daß die Abklingung der Fortsätze jedenfalls sehr viel

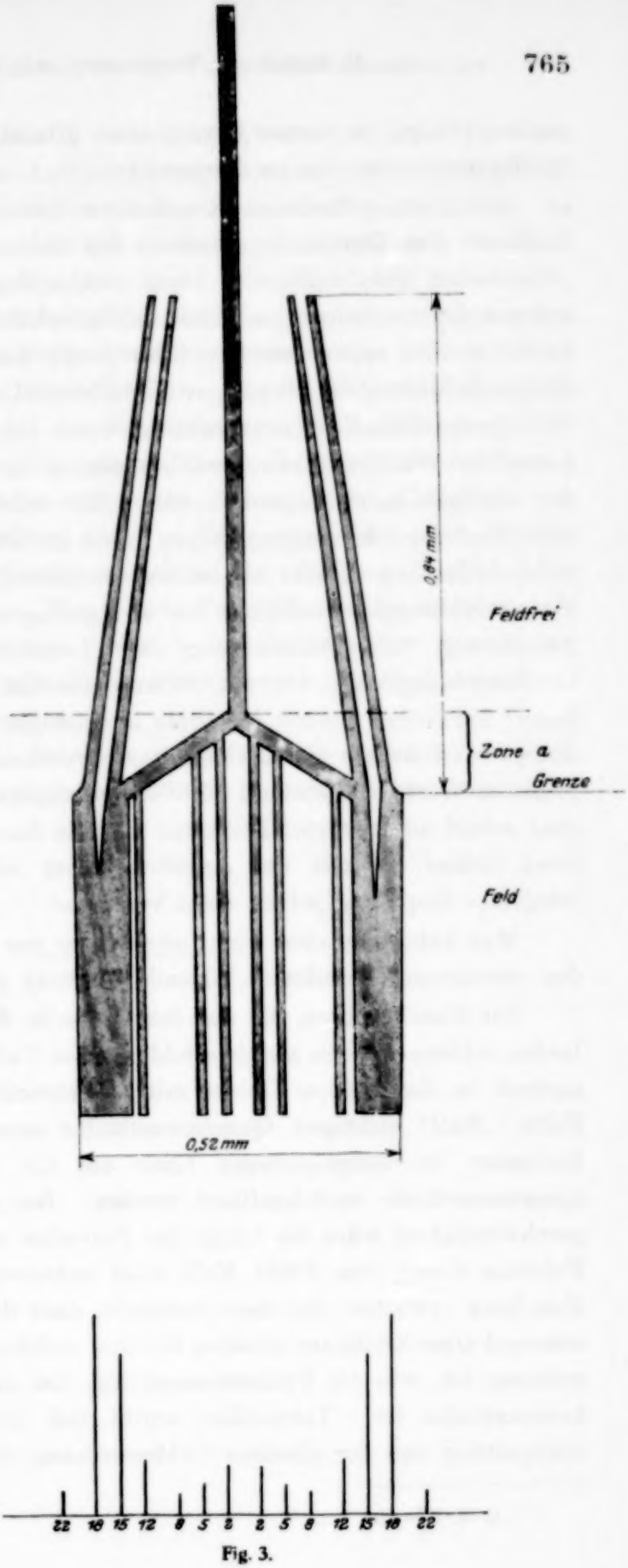


Fig. 3.

rascher erfolgt (in unterer Grenze etwa 20 mal), wie bei den Wienschen Abklingungsversuchen im Hochvakuum.

Die hier gefundenen Resultate berühren offenbar so tiefliegende Probleme des Strahlungsprozesses, daß sie mit den Vorstellungen der „klassischen Quantentheorie" kaum restlos deutbar erscheinen, und wohl erst von der Quantenmechanik aus richtig erfaßt werden können. Trotzdem dürfte es vom experimentellen Standpunkt aus fruchtbar sein, eine vorläufige Erklärung an Hand von Modellvorstellungen zu versuchen.

In der Blochschen Dissertation[1] war eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoffkanalstrahlenemission aus analogen Versuchen wie den unsrigen unternommen worden. Es wurden damals, wie erwähnt, auch Fortsätze der aufgespaltenen Linie im feldfreien Gebiet beobachtet, welche allerdings kürzer als bei uns ausfielen (entsprechend der kleineren Kanalstrahlengeschwindigkeit und der geringen Lichtstärke der optischen Anordnung). Die Abschätzung der „Leuchtdauer" führte damals zur Größenordnung von 10^{-10} sec. Würde man eine Abschätzung der „Leuchtdauer" auf Grund unserer Resultate in Analogie zu den in der Blochschen Arbeit entwickelten Gedankengängen versuchen, so würde man zu einem größeren Werte, etwa zu ca. 10^{-9} sec gelangen. Die beobachtete Konvergenz scharf ausgeprägter Fortsätze und die Intensitätsverteilung im feldlosen Gebiet ist mit der Annahme einer endlichen Leuchtdauer bei integraler Kopplung jedoch nicht vereinbar.

Man kann aber ohne eine Leuchtdauer zur Erklärung heranzuziehen, den gewonnenen Resultaten folgende Deutung geben:

Die Kanalstrahlen, die aus dem Felde in das feldlose Gebiet hereinlaufen, schleppen ihren aus dem felderfüllten Gebiet stammenden Quantenzustand in das feldlose Gebiet mit. Während die unzerlegte Linie im Felde „Null" richtigen Quantenzuständen entspricht, müßten dann die Fortsätze der aufgespaltenen Linie auf die eben erwähnten falschen Quantenzustände zurückgeführt werden. Bei gegebener Kanalstrahlengeschwindigkeit wäre die Länge der Fortsätze ein Maß für die Dauer der Existenz dieser dem Felde Null nicht entsprechenden Quantenzustände. Man kann erwarten, daß diese Zustände, dank der Trägheit des Elektrons, während einer Zeitdauer erhalten bleiben, welche von der gleichen Größenordnung ist, wie die Präzessionsperiode, die durch das elektrische Feld hervorgerufen ist. Tatsächlich ergibt sich diese aus der beobachteten Aufspaltung von der gleichen Größenordnung wie die Zeit, die die Fort-

[1] B. M. Bloch, l. c.

sätze brauchen, um vollständig abzuklingen, also zu etwa 10^{-9} sec. Allerdings würde bei dieser Auffassung angenommen werden, daß gleichzeitig mit dem Anfangszustand auch der Endzustand bestimmt ist, da z. B. bei Komponente „18“ nicht nur das Anfangs-, sondern auch das Endniveau durch das Feld gegeben ist.

Bei einem vollkommen unstetigen Feldübergang wäre zu erwarten, daß sich die Fortsätze geradlinig ohne Konvergenz in das feldlose Gebiet herein erstrecken (falls die Präzessionsbewegung im feldlosen Raum nicht gedämpft wird. Da aber bei unseren Versuchen der Feldübergang nicht völlig unstetig erfolgt, sondern ein merkbarer Durchgriff in der Zone *a* vorhanden ist, beginnen die angeregten Atome, sich adiabatisch umzustellen, die Fortsätze sollten dann im Übergangsgebiet nach der unzerlegten Linie hin gekrümmt erscheinen, im feldlosen Gebiet aber parallel zu dieser verlaufen. Ein solches Verhalten der Konvergenz tritt in unserer Fig. 3 nicht zutage. Man kann aber zunächst ja auch nur erwarten, daß unsere modellmäßigen Ausführungen den Sachverhalt nur in gröberen Zügen wiedergeben.

Wir beabsichtigen die Arbeit in dieser Richtung weiter fortzusetzen, und hoffen dann in bezug auf die theoretische Deutung weitere Aufschlüsse geben zu können.

Zur Wellenmechanik der Kontinua und Elektrodynamik.

Von **A. Landé** in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1927.)

Die in der klassischen Theorie exakt angebbaren Größen Energiedichte, Impuls-, Spannungs- und Strömungsdichte sind quantentheoretisch gewissen Unbestimmtheitsgrenzen unterworfen. Dies führt zu einer Wellenfunktion der Dichten, welche im de Broglieschen Sinne vierdimensionale Raumperioden besitzt und für den Fall der Elektrodynamik näher betrachtet wird.

§ 1. Im folgenden wird versucht, Überlegungen, die zur Wellenmechanik der Massenpunkte geführt haben, in möglichst ähnlicher Weise zur Vorbereitung einer Quantentheorie der Kontinua zu benutzen. Zu den Kontinua gehört das elektromagnetische Feld, welches ja ebenfalls mit Energie, Impuls usw. behaftet ist. Der Zustand eines kontinuierlichen Mediums in Raum und Zeit ist charakterisiert durch die Energiedichte w, Impulsdichte $\mathfrak{g}$, Energieströmung $\mathfrak{s}$ und Spannung p an jedem Weltpunkt; diese bilden die Komponenten des Energieimpulsdichten-Tensors t

$$\mathrm{t} = \begin{Bmatrix} \mathrm{t}_{11} & \mathrm{t}_{12} & \mathrm{t}_{13} & \mathrm{t}_{14} \\ \mathrm{t}_{21} & \mathrm{t}_{22} & \mathrm{t}_{23} & \mathrm{t}_{24} \\ \mathrm{t}_{31} & \mathrm{t}_{32} & \mathrm{t}_{33} & \mathrm{t}_{34} \\ \mathrm{t}_{41} & \mathrm{t}_{42} & \mathrm{t}_{43} & \mathrm{t}_{44} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} & ic\mathfrak{g}_x \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} & ic\mathfrak{g}_y \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} & ic\mathfrak{g}_z \\ \frac{i}{c}\mathfrak{s}_x & \frac{i}{c}\mathfrak{s}_y & \frac{i}{c}\mathfrak{s}_z & -w \end{Bmatrix} \quad \begin{pmatrix} x_1 x_2 x_3 x_4 = \\ x, y, z, l = ict \end{pmatrix}$$

dessen Symmetrie $\mathrm{t}_{ik} = \mathrm{t}_{ki}$ den Satz von der Trägheit der Energie

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{s}/c^2$$

enthält. In der klassischen Mechanik wird angenommen, daß die Werte der 16 t-Komponenten an jedem Weltpunkt mit beliebiger Genauigkeit definiert und prinzipiell meßbar seien. Die Quantenmechanik der Kontinua wird aber von einer durch die Größe h begrenzten Meßungenauigkeit der Dichtekomponenten ihren Ausgangspunkt nehmen, ähnlich wie die Quantenmechanik der Massenpunkte den Größen Energie und Impuls selbst eine prinzipielle Unschärfe zuschreibt [1].

Wir betrachten zunächst die Energiedichte w. Diese ist klassisch definiert als der Grenzwert der gemessenen Gesamtenergie W in einem Volumen ΔV, dividiert durch dieses Volumen in $\lim \Delta V = 0$. Nun ist aber die Fehlergrenze ΔW, mit der eine Gesamtenergie W meßbar ist,

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

um so größer, je kleiner die für die Messung zur Verfügung stehende Zeit Δt ist, derart, daß

$$\Delta W . \Delta t = h$$

Daher wird die Genauigkeitsgrenze Δw für die Energiedichtemessung w

$$\Delta w = \frac{\Delta W}{\Delta V} = \frac{h}{\Delta V . \Delta t} = \frac{hci}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta x_4} = \frac{hci}{\Delta \sigma} \tag{1}$$

mit $\Delta \sigma$ als Weltvolumelement; dies ist der Ausdruck dafür, daß man die Energiedichte statt durch $w = \lim W/\Delta V$ besser zu definieren hat durch

$$w = \lim \frac{\int W dx_4}{\Delta \sigma} \tag{1'}$$

als Grenzwert einer zu messenden Wirkung pro Weltvolumeinheit. Während also die Energie W eines Massenpunktes der Koordinate t konjugiert ist entsprechend der Beziehung $\Delta W . \Delta t = h$, ist die Energiedichte w allen vier Koordinaten $x_1\ x_2\ x_3\ x_4$ in gleicher Weise „konjugiert" gemäß der Beziehung $\Delta w . \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta x_4 = hci$.

Entsprechendes gilt vom Impuls. $\mathfrak{s}_x$ ist die Energieströmung, daher $\mathfrak{s}_x/c = c\mathfrak{g}_x$ die Impulsströmung pro Zeit- und Flächeneinheit, $c\mathfrak{g}_x . \Delta t . \Delta y \Delta z = \mathfrak{G}_x$ der Gesamtimpuls, welcher während Δt durch $\Delta y \Delta z$ strömt. Für den Gesamtimpuls $\mathfrak{G}_x$, welcher der Koordinate x konjugiert ist, gilt das Fehlergesetz $h = \Delta \mathfrak{G}_x . \Delta x$; es wird deswegen $h = \Delta (c\mathfrak{g}_x) \Delta t \Delta y \Delta z . \Delta x$ und schließlich

$$\Delta (c\mathfrak{g}_x) = \frac{hic}{\Delta \sigma}$$

als Gegenstück zu (1). An Stelle der gewöhnlichen Definition der Impulsdichte $\mathfrak{g}_x = \lim \mathfrak{G}_x/\Delta V$ tritt jetzt besser die Definition

$$c\mathfrak{g}_x = \lim \frac{\int c \mathfrak{G}_x . dx_4}{\Delta \sigma}$$

als Gegenstück zu (1').

§ 2. Man kann nun von den Dichtekomponenten t_{14} bis t_{44} auf die übrigen t_{jk} verallgemeinern:

$$\Delta\ t_{jk} = \frac{hic}{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta l} = \frac{hic}{\Delta \sigma} \tag{2}$$

als Fehlergrenze für die Messung irgend einer Dichtekomponente t_{jk} bei Erstreckung der Wirkungsmessung über ein Weltvolumen $\Delta \sigma$; der Gleichung (1') entspricht dabei die Dichtedefinition

$$t_{kj} = t_{jk} = \lim \frac{\int T_{jk} dx_k}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta x_4} = \lim \frac{\int T_{kj} dx_j}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta x_4} \tag{2'}$$

als „Wirkung" pro Weltvolumeneinheit.

Es handelt sich jetzt um die wellenmechanische Verwertung dieser Ansätze. Während de Broglie dem Massenpunkt der Energie W eine zeitliche Periodenlänge τ bzw. eine x_4-Wellenlänge λ_4 zuordnet durch

$$W = h\nu = \frac{h}{\tau} = \frac{hic}{\lambda_4}$$

und entsprechend dem Impuls $\mathfrak{G}_x$ eine Wellenlänge $\lambda_1 = h/\mathfrak{G}_x$ durch

$$ic\,\mathfrak{G}_x = \frac{hic}{\lambda_1},$$

können wir in der Mechanik der Kontinua der Dichte t_{jk} ein Weltvolumen Δ_{jk} als Periode zuordnen durch

$$|t_{jk}| = \frac{hic}{\Delta_{jk}}. \tag{3}$$

Das heißt also, einem in der ganzen Raumzeitwelt konstanten Dichtewert t_{jk} entspricht eine Zustandsfunktion ψ, welche das Weltvolumen

$$\Delta\sigma = \Delta_{jk} = \frac{hic}{|t_{jk}|}$$

als Grundperiode besitzt. Ist dagegen t_{jk} nicht überall konstant, so ändert sich auch die Volumperiode Δ_{jk} mit dem Weltort. An einem bestimmten Weltpunkt ist durch die Zustandsfunktion ψ ein bestimmter

Fig. 1.

Wert Δ_{jk} (und dadurch ein bestimmter Wert t_{jk}) nur in gewissen Fehlergrenzen definiert, und zwar um so genauer, je kleiner der Gradient von Δ_{jk} ist; ebenso ist ja auch die zu einem bestimmten Punkt gehörige eindimensionale Wellenlänge λ um so weniger genau definiert, je stärker der Gradient von λ ist, siehe Fig. 1.

Das Fehlergesetz $\Delta p_k \,.\, \Delta q_k = h$ sieht Heisenberg als Ausdruck für die Vertauschungsregel $p_k q_k - q_k p_k = h/2i\pi$ an, bzw. im Schrödingerschen Sinne als Ausdruck dafür, daß p_k den Operator $h/2i\pi \,.\, \partial/\partial q_k$ vertritt in der Identität

$$\left\{\frac{\partial}{\partial q_k} q_k - q_k \frac{\partial}{\partial q_k}, \psi\right\} = 1 \,.\, \psi(q_1 q_2 \ldots).$$

Unsere Dichten t_{jk} sind nun den vier Koordinaten x_1 bis x_4 in gleicher Weise konjugiert; da es aber 16 Größen t_{jk} gibt, wird die Zustandsfunktion ψ des Kontinuums formal eine Funktion der $4 \,.\, 16$ Koordinaten x_1^{jk},

x_2^{jk}, x_3^{jk}, x_4^{jk}; wegen der Symmetrie $t_{jk} = t_{kj}$ tritt dann gleich eine Reduktion auf 4 . 10 Koordinaten ein. Den Wert von ψ in einem bestimmten Weltpunkt $x_1\, x_2\, x_3\, x_4$ erhält man, indem man für alle x_1^{jk} den einen Wert x_1, für alle x_2^{jk} den einen Wert x_2 usw. einsetzt, d. h. den 4 . 10-dimensionalen Raum auf die 4-dimensionale Welt projiziert. Daß man beim Kontinuum mit so vielen Koordinaten zu tun hat, darf nicht wundern, da ja auch bei Schrödinger ein System von n Freiheitsgraden eine ψ-Funktion von $3n$ Raumkoordinaten besitzt; das Kontinuum besitzt eben an jeder Stelle 16 bzw. 10 Freiheitsgrade, deren Zahl sich übrigens beim elektromagnetischen Felde noch weiter reduziert. Man wird dann t_{jk} als Vertreter des Operators

$$t_{jk} = \frac{h}{2i\pi}\, \partial^4 / \partial x_1^{jk}\, \partial x_2^{jk}\, \partial x_3^{jk}\, \partial x_4^{jk}$$

auffassen, zu welchem freilich nicht die einfache Vertauschungsregel

$$t_{jk} . (x_1 x_2 x_3 x_4)^{jk} - (x_1 x_2 x_3 x_4)^{jk} . t_{jk} = h/2i\pi$$

gehört, sondern eine kompliziertere Regel, die nicht zu einer Quantenalgebra im Sinne von Heisenberg-Born-Jordan führen kann.

Die de Broglieschen periodischen bzw. fast periodischen ψ-Funktionen wird man dann verallgemeinern zu

$$\psi = e^{2i\pi\omega} \tag{4}$$

mit

$$\omega = \sum_j \sum_k \frac{x^{jk}\, y^{jk}\, z^{jk}\, l^{jk}}{\Delta_{jk}} = \frac{1}{hic} \sum_j \sum_k t_{jk}\, x^{jk}\, y^{jk}\, z^{jk}\, l^{jk}. \tag{5}$$

Läßt man sich dagegen von der Forderung leiten, daß die Zustandsgröße ψ invariant gegen Lorentztransformationen sein sollte, so wird man zu folgender Gestalt von ω geführt:

$$\omega = \frac{1}{hic} \left(\sum_j \sum_k t_{jk}\, x_j\, x_k\right) . \left(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2\right). \tag{6}$$

§ 3. Um zu der Differentialgleichung der ψ-Funktion zu gelangen, wird man sich von den raumzeitlichen Eigenschaften der klassischen Größen t_{jk} leiten lassen. Zunächst führt schon die Forderung der Symmetrie des Tensors t zu einer Reduktion der 4 . 16 auf 4 . 10 Koordinaten $x_i^{jk} = x_i^{kj}$. Aber auch die übriggebliebenen 10 Komponenten t_{jk} an der Stelle $x_1\, x_2\, x_3\, x_4$ sind zuweilen nicht voneinander unabhängig.

Ist nämlich t der Energie-Impulstensor eines elektromagnetischen Feldes, so bestehen an jedem Weltpunkt noch folgende fünf Beziehungen zwischen den t_{jk}: Erstens die Gleichung

$$t_{xx} + t_{yy} + t_{zz} + t_{ll} = 0, \tag{7}$$

zweitens folgende weniger bekannte Gleichungen

$$t_{xx}\,t_{xl} + t_{xy}\,t_{yl} + t_{xz}\,t_{zl} + t_{xl}\,t_{ll} = 0 \qquad (7')$$

und zwei entsprechende Gleichungen mit y und z, schließlich

$$t_{xy}\,t_{xz}\,t_{xl} + t_{yx}\,t_{yz}\,t_{yl} + t_{zx}\,t_{zy}\,t_{zl} = 0, \qquad (7'')$$

so daß von den 16 Größen t_{jk} nur fünf Unabhängige übrigbleiben. Da andererseits an einer Stelle die sechs Feldkomponenten $\mathfrak{E}_x$ bis $\mathfrak{H}_z$ willkürlich wählbar sind, werden die Feldkomponenten durch die t-Komponenten nicht vollständig bestimmt[1]. Umgekehrt ist dagegen durch den Sechservektor $\mathfrak{M}$ des elektromagnetischen Feldes der Tensor t bestimmt durch (wir benutzen die Bezeichnungen von Laue, Relativitätsprinzip)

$$t_{jk} = [[\mathfrak{M}, \mathfrak{M}]]_{jk} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{M}_{jx}\mathfrak{M}_{kx} - \mathfrak{M}^*_{jx}\mathfrak{M}^*_{kx}) + + +, \qquad (8)$$

wo $\mathfrak{M}^*$ den zu $\mathfrak{M}$ dualen Sechservektor bedeutet, d. h. $\mathfrak{M}^*_{mn} = \mathfrak{M}_{op}$, wo $mnop$ alle verschieden sind und die Anordnung $mnop$ aus $xyzl$ durch eine gerade Zahl von Vertauschungen hervorgeht.

Ein klassisch-elektromagnetisches Feldkontinuum liegt vor, wenn die aus der ψ-Funktion abgeleiteten t_{jk} die Bedingung

$$\mathit{Div}\, t = [\mathfrak{Rot}\,\boldsymbol{\Phi},\ \mathrm{Div}\,\mathfrak{Rot}\,\boldsymbol{\Phi}] \text{ bei } \mathrm{Div}\,\boldsymbol{\Phi} = 0 \qquad (9)$$

erfüllen. Man nennt dann den ersten Faktor $\mathfrak{Rot}\,\boldsymbol{\Phi} = \mathfrak{M}$ den Feldvektor, den zweiten Faktor $\mathrm{Div}\,\mathfrak{Rot}\,\boldsymbol{\Phi} = P$ die Viererdichte, $\boldsymbol{\Phi}$ das Viererpotential, $-\mathit{Div}\, t$ selber die Viererkraftdichte, und es gelten dann automatisch die Maxwellschen Gleichungen

$$\mathrm{Div}\,\mathfrak{M} = P, \quad \mathrm{Div}\,\mathfrak{M}^* = 0. \qquad (10)$$

Die zugehörige ψ-Funktion stellt die de Broglie sche Funktion dar.

Eine von der klassischen möglicherweise abweichende Quantenelektrodynamik im Schrödingerschen Sinne wäre auf einer Differentialgleichung der ψ-Funktion selber aufzubauen und sollte im Grenzfall $h = 0$ in obigen de Broglieschen Fall übergehen.

---

[1] Zur Berechnung der 6 Größen $\mathfrak{M}$ aus den t hat man folgende 5 Gleichungen

$$\mathfrak{M}_{1k}\,t_{1k} + \mathfrak{M}_{2k}\,t_{2k} + \mathfrak{M}_{3k}\,t_{3k} + \mathfrak{M}_{4k}\,t_{4k} = 0 \quad \text{für} \quad k = 1, 2, 3, 4,$$

und $[[\mathfrak{M}, \mathfrak{M}]]^2 = \mathfrak{t}^2$.

Zur Dynamik der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 29. Juli 1927.)

Es wird eine neue Methode für die Behandlung der Dynamik in der allgemeinen Relativitätstheorie gegeben, bei der ein besonderes dynamisches Prinzip überflüssig wird und die Dynamik bereits aus den Feldgleichungen zu folgern ist, auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung der Felder. Diese Beeinflussung wird in Form einer Randwertaufgabe behandelt, wobei die vom äußeren Felde herrührende Störung durch einen Tensor dritter Ordnung zu charakterisieren ist. Entsprechend wird ein Beschleunigungsfeld eingeführt, das ebensoviel Parameter zur Verfügung hat. Der Tensor des Beschleunigungsfeldes und der Störungstensor stehen in einfacher Beziehung zueinander, vermittelt durch die Christoffelschen Klammersymbole. Das allgemeine Beschleunigungsfeld enthält eine Translation, eine elastische Deformation und eine Rotation des Feldes. Die Translationsbeschleunigung ergibt sich in Übereinstimmung mit dem geodätischen Prinzip. Die Rotation des Feldes steht in einer merkwürdigen Analogie zur Rotation des Elektrons in einem Magnetfeld. — Bei der neuen Begründung der Dynamik verliert der Materietensor seine führende Rolle, an seine Stelle tritt das bewegte Feld. Nicht das Feld wird durch die Materie mitgenommen, sondern die Materie durch das Feld. Es erweist sich darum auch die Divergenzfreiheit des Materietensors (das Hauptprinzip der üblichen Dynamik) für die Resultate als belanglos.

Die Tatsache, daß die materiellen Teilchen Wirkungen aufeinander ausüben, ist wohl als sicherster Beweis dafür zu erachten, daß die Feldgleichungen der Natur keine linearen Gleichungen sein können. Bei linearen Gleichungen besteht das Superpositionsprinzip, und von einer Beeinflussung der Lösungen durch ihre gegenseitigen Felder kann keine Rede sein. Es muß darum die klassische Physik, die mit linearen Gleichungen arbeitet, das System der Feldgleichungen noch ergänzen durch ein dynamisches Prinzip, das ganz unabhängig von den Feldgleichungen postulatorisch eingeführt wird. Es ist kaum zu bezweifeln, daß wir es hier mit einem Notbehelf zu tun haben, mit einem phänomenologischen Ersatz für einen uns unbekannten inneren Zusammenhang, da es höchst unwahrscheinlich wäre, anzunehmen, daß die wechselseitigen Beziehungen zwischen Feld und Materie durch zwei voneinander unabhängige Prinzipien reguliert werden: einerseits durch die Feldgleichungen, andererseits durch ein selbständiges dynamisches Prinzip. Die Schwierigkeit liegt aber schon im Dualismus von Feld und Materie an und für sich begründet, also in dem Umstand, daß wir die Feldgleichungen durch äußere, nicht zum eigentlichen Felde gehörende „materielle“ Größen ergänzen müssen, die auf sehr kleine Gebiete des Raumes konzentriert sind, während man im größten Teile des Raumes mit den „homogenen“,

also nur die Feldgrößen selbst enthaltenden Feldgleichungen auskommt. Auch hier handelt es sich offenbar um einen deutlichen Hinweis darauf, daß die von uns postulierten linearen Feldgleichungen nur erste Approximationen an die wahren Verhältnisse darstellen und nur in Gebieten Gültigkeit haben, in denen die Feldgrößen bereits stark abgeklungen sind. Sie müssen aber in dem Maße immer mehr versagen, je mehr wir in Gebiete starker Energiekonzentration vorrücken, wo also die Feldgrößen immer mehr anwachsen. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß die Entwicklung der Feldphysik einer immer weiter gehenden Vereinheitlichung zustreben wird, getragen von dem Wunsche, den bis jetzt ungelösten Dualismus zwischen Feld und Materie aufzuheben auf Grund von nichtlinearen reinen Feldgleichungen, welche Lösungen zulassen von einem stationären kugelsymmetrischen Charakter, mit starker Energiekonzentration um den Mittelpunkt, Lösungen, die wir dann den Grundelementen der Materie: den Elektrone nund Protonen, zuzuschreiben hätten. In einer Feldphysik solchen Charakters würde das Hinzufügen eines besonderen dynamischen Prinzips zu den Feldgleichungen nicht mehr erforderlich, ja nicht einmal mehr möglich sein. Die Gültigkeit der Feldgleichungen wird ja dann nirgends mehr durch Hinzufügung fremder „materieller" Größen durchbrochen und das Differentialgesetz, das in den Feldgleichungen enthalten ist, bestimmt bereits eindeutig die ganze zeitliche Entwicklung des Feldes von einem gegebenen Anfangszustand aus ohne jede Willkürlichkeit, entsprechend jenem Determinismus, den wir in der Natur tatsächlich beobachten. Es müßte also dabei auch jene Wanderung der Energiekonzentrationen schon durch die Feldgleichungen bestimmt sein, die wir als gegenseitige Beeinflussung der Materie registrieren und für die wir phänomenologisch besondere dynamische Prinzipien einführen müssen.

Wir besitzen vorerst keine rationell begründbare Feldgleichungen dieser Beschaffenheit, und so ist ein Programm von so weitgehenden Tendenzen vorerst noch nicht wirklich durchführbar. Denn auch die Feldgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie, die gegenüber den klassischen Feldgleichungen den großen Vorzug haben, nicht linear zu sein und so der Wirklichkeit schon ein beträchtliches Stück näher zu kommen, lassen keine überall reguläre Lösungen zu, falls wir uns auf die homogenen Vakuumgleichungen beschränken, die von fremden materiellen Gliedern frei sind[1]. Man kann jedoch auch einen etwas anderen

[1] Vgl. jedoch die Bemerkung am Schlusse der Arbeit in bezug auf die Feldgleichungen $K_{ik} = 0$, die rationell begründbar sind und bei denen zu vermuten

Standpunkt einnehmen, für den bereits die vorhandenen Feldgleichungen die nötige Basis bilden könnten. Man kann auf die durchgehende Regularität verzichten und die Materie als Grenze des homogenen regulären Feldes auffassen im Sinne einer Singularität der Feldgrößen. Es bringt jedoch auch diese Auffassung, die bereits öfters ausgesprochen wurde, ihre Schwierigkeiten mit sich. Wenn wir Singularitäten prinzipiell zulassen, bleibt uns in der Wahl der Art dieser Singularitäten noch eine große Freiheit übrig. Man könnte z. B. die Forderung aufstellen, daß die Feldgrößen selbst überall stetig bleiben sollen, in den Differentialquotienten jedoch Sprünge zugelassen sind. Wir kommen dann zu einer flächenhaft verteilten Materie gegenüber der gewöhnlichen räumlichen Verteilung. Dabei haben wir in der Bestimmung der Lage und Belegung dieser Weltröhren noch praktisch eine ebenso große Freiheit, wie in der Wahl des gewöhnlichen Materietensors[1]. Der Unterschied gegenüber der dualistischen Auffassung scheint also gar nicht besonders einschneidend zu sein.

Man muß sich also bei dieser Auffassung für eine bestimmte Art der Singularität entschließen (ohne daß hierfür eine hinreichende Notwendigkeit anzugeben wäre), z. B. für die Art, bei der die Feldgrößen längs gewisser Flächen ins Unendliche anwachsen und so eine natürliche Begrenzung des Feldes ergeben. Auf diesen Standpunkt stellen sich Einstein und Grommer in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[2]. Sie weisen auf die merkwürdige Erscheinung hin, daß dann die Bahn dieser Singularität infolge des nichtlinearen Charakters der Gravitationsgleichungen nicht mehr frei wählbar ist, wie das bei linearen Gleichungen der Fall wäre, sondern die Bindung an die geodätische Linie bereits aus den Feldgleichungen herauszulesen ist. Hier wird also zum ersten Male der Versuch gemacht, den Dualismus zwischen Feldgleichungen und Dynamik unter Benutzung des nichtlinearen Charakters der Feldgleichungen zu überwinden.

Von einer ganz anderen Seite her hatte sich Verfasser, unbeeinflußt von diesen Forschern, bereits seit längerer Zeit mit demselben Problem beschäftigt. Ausgehend von der Theorie der unendlich schwachen Felder[3] kann man ja den gegenseitigen Einfluß eines bereits vorhandenen und

---

ist, daß sie überall reguläre, kugelsymmetrische Lösungen von stationärem Charakter tatsächlich zulassen.

[1] Siehe Ann. d. Phys. **74**, 518, 1924.

[2] Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 2.

[3] Siehe ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925.

eines neu erzeugten, dem ursprünglichen gegenüber schwachen Feldes mit beliebiger Genauigkeit untersuchen, unter Anwendung der Methode der sukzessiven Approximationen. Man hat dann das Problem, ein System linearer simultaner Differentialgleichungen zu lösen. Kann man für dieses System den „Greenschen Kern" angeben, so läßt sich durch Iteration des Verfahrens das resultierende Feld mit beliebiger Annäherung berechnen.

Versucht man diesen Weg wirklich einzuschlagen, so zeigt sich alsbald eine eigentümliche und charakteristische Schwierigkeit, bedingt durch die zu schwache Konvergenz der resultierenden Reihe nach dem Unendlichen hin. Wir haben Gleichungen zu lösen von dem Typus

$$\Delta \varphi = \varrho, \tag{1}$$

wobei die gegebene Funktion ϱ auf der rechten Seite in größerer Entfernung den Charakter einer Potentialfunktion besitzt und wie $1/r^2$ abfällt. Dieser Abfall ist aber zu schwach, er bedingt, daß bereits die erste Näherung im Unendlichen nicht mehr gegen Null abfällt, sondern endliche Beträge behält, bei der nächsten Näherung haben wir sogar schon einen linearen Anstieg und so kommen wir offenbar zu einer divergenten Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Koordinaten, die unbrauchbar ist. Diese Schwierigkeit läßt sich nur so umgehen, daß man die zeitliche Veränderlichkeit mit ins Auge faßt. Der Wellenoperator Δ enthält ja auch die Zeit in der Form $-\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ (in größerer Entfernung), und man kann die Gleichung (1) durch den Ansatz $\varphi = -\frac{1}{2}\varrho t^2$ lösen. Auf diese Weise bleibt der genügend starke Abfall im räumlich Unendlichen erhalten, hingegen tritt bereits in der ersten Näherung die Zeit auf. Die Divergenz der unbrauchbaren Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Koordinaten wird ersetzt durch eine Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Zeit, bei der die räumlichen Randbedingungen im Unendlichen erhalten bleiben.

Auf diesem Wege ergibt sich also z. B., daß das statische Feld zweier ruhender Massen nicht mehr zu einem neuen statischen Felde zusammenzubauen ist, daß eine gegenseitige Bewegung der Felder auftreten muß, wie das auch den wirklichen Verhältnissen entspricht. Um aber diese Bewegung wirklich zu studieren, scheint die Entwicklungsmethode gegenüber dem einfachen Prinzip der geodätischen Linie viel zu schwerfällig und unübersichtlich zu sein.

Aus dieser Untersuchung ließ sich jedoch eine wichtige Folgerung ziehen. Wenn es wirklich so ist, daß der zu schwache Abfall des Feldes

nach dem Unendlichen den Grund für das Hereinkommen der Zeit bildet, wie sich das hier ergibt, so bedeutet das so viel, daß für die gegenseitige Beeinflussung der Felder nicht der zentrale, starke Teil des Feldes die ausschlaggebende Rolle spielt, sondern gerade der schwache periphere Teil, in welchem das Feld bereits linear approximierbar und die Materie mit Sicherheit verschwunden ist. Es müßte also dann möglich sein, die Dynamik ganz unabhängig von dem Problem Feld—Materie aufzubauen, nur unter Berücksichtigung der peripheren Felder. Man konnte vermuten, daß bereits der nichtlineare Charakter der Einsteinschen Feldgleichungen im materiefreien Raume eine hinreichende Begründung für die Dynamik des Gravitationsfeldes abgeben müßte.

Diese Vermutung hat sich — um gleich das Resultat der folgenden Entwicklung vorwegzunehmen — in vollem Umfang bestätigt. Es zeigt sich, daß das dynamische Prinzip der geodätischen Linie um so besser erfüllt ist, je mehr die peripheren Teile des Feldes allein wirksam sind, je kleiner die Störungen sind, die vom zentralen, nichtlinearen Teile des Feldes ausgehen. Es eröffnet sich jedoch auch ein Ausblick auf solche dynamische Möglichkeiten, die nicht mehr nach dem geodätischen Prinzip vor sich gehen (elektrische Felder), bei denen man eine Wirkung des starken zentralen Feldanteiles zu vermuten hat und deren Behandlung möglicherweise der neuen Methode auch noch zugänglich sein wird.

Diese Resultate waren erst zu erreichen, als Verfasser nach verschiedenen vergeblichen Bemühungen auf ein neues Verfahren gestoßen ist, das der Natur der Sache in vollem Maße angepaßt zu sein scheint und auf einem überraschend einfachen Wege zur Lösung des Problems führt.

Die Methode besteht, kurz gesagt, darin, das Problem als eine Randwertaufgabe zu formulieren. Die Idee sei an einem Beispiel aus der Potentialtheorie skizziert. Denken wir uns ein Potentialfeld gegeben. Wir begrenzen irgend ein Gebiet des Raumes durch eine geschlossene Fläche und können dann von einem Innenfeld und einem Außenfeld sprechen. Das Innenfeld können wir als analytische Fortsetzung des Außenfeldes betrachten und z. B. dadurch vollständig bestimmen, daß wir die Randwerte des Außenfeldes an der Begrenzung angeben. Durch die Forderung einer stetigen Lösung, die sich den Randwerten anschließen soll, wird das Innenfeld bereits eindeutig festgelegt.

Bei den Einsteinschen Gravitationsgleichungen können wir vorerst von so einer Randwertaufgabe nicht sprechen. Die Gleichungen haben ja einen allgemein kovarianten Charakter, ihre Lösungen sind also unendlich vieldeutig, ganz abgesehen von den Randwerten, schon durch die

Art der Feldgleichungen selbst. Aus jeder Lösung kann man durch Koordinatentransformation beliebige neue Lösungen herstellen. Die nähere Betrachtung dieser Gleichungen zeigt jedoch, daß auch für sie ein natürliches Koordinatensystem existiert, durch dessen Einführung die Vieldeutigkeit der Gleichungen eliminiert wird. Einstein benutzte bei der Integration der Gleichungen für unendlich schwache Felder ein Koordinatensystem, das durch die differentielle Forderung

$$\frac{\partial \gamma_i^\alpha}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} = 0 \tag{2}$$

charakterisiert wird. Verfasser hat darauf hingewiesen [1], daß dieses Koordinatensystem für beliebig starke Felder in der Form

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, g^{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{3}$$

zu verallgemeinern ist. Unter Zugrundelegung dieses Koordinatensystems gehen die Einsteinschen Feldgleichungen in eine Form über, die einen ähnlichen Grad von Eindeutigkeit und Bestimmtheit besitzt wie die Potentialgleichung.

Wir setzen folgenden Ausdruck an:

$$K_{ik} = \frac{1}{2}\Delta g_{ik} + \frac{1}{2}\frac{\partial g_{i\mu}}{\partial x_\nu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}\frac{\partial g_{k\mu}}{\partial x_\nu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_i} + \begin{Bmatrix} i\,\mu \\ \nu \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\,\nu \\ \mu \end{Bmatrix} \tag{4}$$

$\left(\Delta \text{ sei der Operator } g^{\mu\nu}\frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\nu}\right)$. Es lassen sich nun die Riemannschen Krümmungskomponenten R_{ik} in folgender Form schreiben:

$$R_{ik} = K_{ik} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}\right), \tag{5}$$

wobei das Symbol ∂ eine „tensorielle Differentiation" andeuten soll, also:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \begin{Bmatrix} i\,k \\ \mu \end{Bmatrix}\varphi_\mu \tag{6}$$

zu setzen ist. Die vektorielle Größe φ_i, definiert durch

$$\varphi^i = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, g^{i\alpha}}{\partial x_\alpha}, \tag{7}$$

ist kein wirklicher Vektor, sie hat bloß gegenüber linearen Transformationen Vektorcharakter. Gerade diese Eigentümlichkeit von φ_i können wir nun dazu benutzen, um unser Koordinatensystem zu normieren, indem

[1] Phys. ZS. **23**, 537, 1922.

wir ein solches Koordinatensystem aufsuchen, in welchem $\varphi_i = 0$ wird. Dann gehen also die Einsteinschen Gleichungen über in die Gleichungen

$$K_{ik} = 0. \tag{8}$$

Diese Gleichungen wollen wir als Feldgleichungen unserer weiteren Untersuchung zugrunde legen.

Wir gehen aus von irgend einer Lösung der Feldgleichungen, z. B. dem Schwarzschildschen Linienelement, das aber auf „Normalkoordinaten" transformiert sei. Die Konstanten der Lösung sollen so normiert sein, daß im unendlich Fernen die g_{ik} ihre Normalwerte im feldfreien Raume annehmen mögen: $g_{ik} = \eta_{ik}$, wenn wir mit η_{ik} den gemischten „Einheitstensor" bezeichnen ($= 1$, wenn $i = k$, sonst $= 0$; an Stelle der Zeit führen wir also die mit i multiplizierte Zeit als vierte Koordinate ein). Das „Unendlich Ferne" ist praktisch bereits in sehr kleinen Entfernungen erreicht, weil die wirklich vorkommenden Felder so schwach sind, daß bereits auf einer Kugel von sehr kleinem Radius das Feld merklich abgeklungen ist.

Schalten wir nun ein äußeres Feld ein, und zwar ein unendlich schwaches äußeres Feld γ_{ik}. Wir betrachten zuerst ein Feld, das im ganzen Gebiet konstant sei, also keinen Gradienten haben soll. Unsere Aufgabe besteht dann darin, die ursprüngliche Lösung so abzuändern, daß sie sich im Unendlichen nicht mehr den Randwerten $g_{ik} = \eta_{ik}$, sondern den Randwerten $g_{ik} = \eta_{ik} + \gamma_{ik}$ anpassen soll. Es ist nicht schwer, eine solche Lösung zu finden. Da unsere Gleichungen gegenüber beliebigen linearen Transformationen invariant bleiben — es bildet K_{ik} solchen Transformationen gegenüber einen Tensor —, können wir das Feld durch Anbringung einer solchen Transformation beliebigen konstanten Randbedingungen anpassen. Die unendlich schwache lineare Transformation, die wir anzuwenden haben, läßt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil spalten. Durch die Randwerte wird nur der symmetrische Teil bestimmt, was einer Dehnung (Dilatation) des Feldes entspricht. Der antisymmetrische Teil, der einer infinitesimalen Drehung des Feldes gleichkommt (dreidimensional betrachtet einer Drehung und einer Translation), bleibt unbestimmt. Dieses liegt aber im Wesen der Sache begründet, denn auch ohne äußeres Feld bleiben ja die Feldgleichungen selbst bei unveränderten Randwerten einer Lorentztransformation gegenüber invariant. Inwiefern eine solche Drehung wirklich auftritt, kann man auf diesem Wege nicht beurteilen. Wir müssen uns aber vergegenwärtigen, daß das äußere Feld nicht momentan

eingeschaltet werden darf, sondern kontinuierlich. Dann sind aber die γ_{ik} nicht mehr konstant, sondern mit der Zeit linear anwachsend. Es ist also ein Gradient da, und die Aufgabe gehört bereits dem nächsten zu betrachtenden Falle an. Diese Aufgabe hat aber, wie wir sehen werden, eine eindeutige Lösung. Daraus ist ersichtlich, daß auch das elementare Problem eines konstanten Randfeldes nur scheinbar eine Unbestimmtheit zuläßt[1].

Wir sehen also, daß ein konstantes, unendlich schwaches äußeres Feld keine andere Änderung hervorbringen kann, wie eine Dilatation und eventuell eine Translation des Feldes mit konstanter Geschwindigkeit. Eine beschleunigte Bewegung wird erst dann zu erwarten sein, wenn das äußere Feld nicht mehr konstant ist, sondern einen Gradienten hat. Wir kommen also jetzt zu dem Problem, das Innenfeld an ein Außenfeld anzupassen, das ein Gefälle habe, und zwar wollen wir dieses Gefälle längs des betrachteten Gebiets als konstant betrachten, was praktisch immer der Fall sein wird. Anstatt das Feld durch Randwerte auf einer bestimmten Kugel vorzuschreiben, was wegen der Willkürlichkeit des wählbaren Radius unzweckmäßig wäre, betrachten wir diese Kugel als ein flexibles Gebilde, d. h. wir charakterisieren den Gang des äußeren Feldes in der betrachteten Umgebung.

Es werde also ein äußeres Feld angebracht vom Charakter

$$\gamma_{ik} = c_{iku}\, x_u. \tag{9}$$

(Das konstante Glied haben wir weggelassen, weil es durch die soeben behandelte Aufgabe bereits zu erledigen ist.) Jetzt haben wir also für das Innenfeld die Randbedingungen im Unendlichen:

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_j} = c_{ikj}. \tag{10}$$

Wir können vermuten, daß diese Aufgabe vielleicht ähnlich durch eine Koordinatentransformation zu lösen sein wird, wie die erste Randwertaufgabe. Nur werden wir dabei nicht mehr ein lineares, sondern ein

[1] Anmerkung bei der Korrektur. Die Unbestimmtheit der Randwertaufgabe gegenüber einer Lorentztransformation ist als ein singulärer Fall, als eine Art „Entartung" zu betrachten, hervorgerufen durch die exakte Kugelsymmetrie der Lösung. Man kann diese Entartung leicht aufheben und damit auch die genannte Unbestimmtheit zum Verschwinden bringen. Es ist darum zu sagen, daß bei der hier in Betracht gezogenen „Randwertaufgabe erster Arbeit", die darin besteht, daß nur die Absolutwerte der Gravitationspotentiale des Außenfeldes abgeändert werden, keine andere Änderung des Innenfeldes eintritt, als eine elastische Dilatation, wobei die Hauptrichtungen des Dehnungstensors mit den Hauptachsen des eingeschalteten tensoriellen Potentialfeldes γ_{ik} zusammenfallen.

beschleunigtes Bezugssystem zu wählen haben. Es fragt sich, wie wir eine solche beschleunigte Bewegung des Feldes einführen sollen. Wir lehnen uns hierbei an das Beispiel der Lorentztransformation an. Handelt es sich um die gleichmäßige Bewegung eines Punktes, so wird diese Bewegung durch einen konstanten Vektor charakterisiert. Handelt es sich aber um die gleichmäßige Bewegung eines Feldes, so wissen wir, daß wir Drehung und Translation gleichzeitig ins Auge zu fassen haben und zu charakterisieren durch eine allgemeine lineare Transformation der Koordinaten. Diese Transformation enthält 16 Konstanten, wird also nicht mehr durch einen Vektor, sondern durch einen Tensor gekennzeichnet. Ganz analog verfahren wir, wenn es sich um die beschleunigte Bewegung eines Feldes handeln soll.

Bei einer Punktbewegung haben wir ein Bewegungsgesetz von der Form $x = x_0 + \frac{a}{2} t^2$. Wir betrachten nun die quadratische Abhängigkeit von der Zeit als Symptom einer allgemeinen quadratischen Abhängigkeit von sämtlichen vier Koordinaten. Wir setzen also unsere Transformation auf ein allgemeines Beschleunigungssystem in folgender Form an:

$$x_i' = x_i + \tfrac{1}{2} \varrho^i_{\mu\nu} x_\mu x_\nu. \tag{11}$$

Die konstanten Koeffizienten $\varrho^i_{\mu\nu}$ sollen dabei kleine Größen bedeuten, da es sich nur um eine unendlich schwache Transformation handeln soll. Ein solches Beschleunigungssystem wird also durch einen Tensor dritter Ordnung: ϱ^i_{kj}, charakterisiert, während eine Punktbeschleunigung bereits durch den Beschleunigungsvektor determiniert ist. Wir haben aber jetzt ebensoviel Größen, wie viel auch die Randbedingungen mit sich bringen, denn auch das äußere Feld wird ja durch einen Tensor dritter Ordnung: c_{ikj}, festgelegt[1]. Und während die $\varrho^i_{\mu\nu}$ in μ und ν symmetrisch sind, sind es die c_{ikj} in i und k[2]. Daran erkennen wir das Naturgemäße des Verfahrens.

Führen wir ein solches beschleunigtes Bezugssystem ein, so können wir nicht mehr erwarten, daß unsere Feldgleichungen, die linearen Trans-

---

[1] Wenn in dieser Arbeit von „Tensoren" die Rede ist, so ist dabei immer nur Tensorcharakter gegenüber linearen Transformationen gemeint.

[2] Man kann ganz analog auch Beschleunigungsfelder zweiter und höherer Ordnung bilden, indem man an Stelle einer quadratischen Form der Koordinaten eine Form dritter, vierter, usw. Ordnung setzt. Man beachte jedoch, daß dann infolge der Symmetriebedingungen unter den Koeffizienten im allgemeinen weniger Konstanten zur Verfügung stehen, als das äußere Feld Ableitungen entsprechend hoher Ordnung hat.

formationen gegenüber noch invariant waren, auch jetzt noch ihre Form beibehalten sollen. Wir wollen die Modifikation der Feldgleichungen beim Übergehen zu einem solchen System näher untersuchen.

Zur Ausführung dieser Transformation ist es am zweckmäßigsten, an den Riemannschen Krümmungstensor anzuknüpfen, der ja ein wirklicher Tensor ist und sich darum bei beliebigen Transformationen in kovarianter Weise transformiert. Es sei die Transformation durch die Gleichungen

$$d x_i' = \alpha_\sigma^i \, d x_\sigma \tag{12}$$

charakterisiert, die reziproke Transformation durch die Gleichungen:

$$d x_i = \beta_\sigma^i \, d x_\sigma'. \tag{12a}$$

Wir haben:

$$R_{ik}' = \beta_i^\mu \, \beta_k^\nu \, R_{\mu\nu}. \tag{13}$$

Und wenn wir den Zusammenhang zwischen R_{ik} und K_{ik} nach Gleichung (5) berücksichtigen, ergibt sich daraus:

$$K_{ik}' = \frac{1}{2} \beta_i^\mu \beta_k^\nu \left(\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi_i'}{\partial x_k'} + \frac{\partial \varphi_k'}{\partial x_i'} \right). \tag{14}$$

Dabei haben wir gleich $K_{ik} = 0$ gesetzt, entsprechend der Annahme, daß im ursprünglichen System unsere Feldgleichungen erfüllt sein sollen.

Wir benötigen vorerst die Transformation des „Vektors“ φ_i, der nur linearen Transformationen gegenüber ein Vektor ist, nicht mehr aber gegenüber einer beschleunigten Transformation. Wir haben:

$$\varphi^i = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} \, g^{i\sigma}}{\partial x_\sigma} = \frac{1}{\sqrt{g'} \, |\alpha|} \frac{\partial \sqrt{g'} \, g'^{\mu\nu} |\alpha| \, \beta_\mu^i \, \beta_\nu^\sigma}{\partial x_\varrho} \alpha_\sigma^\varrho. \tag{15}$$

Mit $|\alpha|$ ist die Determinante der α_k^i-Koeffizienten bezeichnet. Die Differentiation auf der rechten Seite können wir in zwei Teile zerlegen. Wir setzen:

$$\psi^i = \frac{1}{|\alpha|} \frac{\partial |\alpha| \, \beta_\mu^i \, \beta_\nu^\sigma}{\partial x_\varrho} \alpha_\sigma^\varrho \, g'^{\mu\nu}. \tag{16}$$

Dann ist:

$$\varphi^i = \beta_\sigma^i \, \varphi'^\sigma + \psi^i. \tag{17}$$

Würden wir es nur mit dem ersten Gliede $\beta_\sigma^i \, \varphi'^\sigma$ zu tun haben, so würde das heißen, daß φ_i ein wahrer Vektor ist. Dann würde die rechte Seite der Gleichung (14) offenbar Null geben. Das heißt aber, daß beim Einsetzen des vollständigen φ_i in die Gleichung (14) nur folgender Ausdruck übrigbleibt:

$$K_{ik}' = \tfrac{1}{2} \beta_i^\mu \, \beta_k^\nu \left(\frac{\partial \psi_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\mu} \right). \tag{18}$$

Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich, wenn wir berücksichtigen, daß die auszuführende Transformation nur unendlich schwach sein soll. Dann können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_k^i &= \eta_{ik} + \bar{\alpha}_k^i, \\ \beta_k^i &= \eta_{ik} - \bar{\alpha}_k^i, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wobei die $\bar{\alpha}_k^i$ kleine Größen gegen 1 seien, deren Quadrate zu vernachlässigen sind. Es ist dann ψ_i selbst eine unendlich schwache Größe, und die Formeln vereinfachen sich für die in Frage kommende Näherung wesentlich. So können wir auf der rechten Seite der Gleichung (18) die β_k^i-Größen durch die Einheitswerte ersetzen, und es bleibt dann:

$$K'_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \psi_i}{\partial x'_k} + \frac{\partial \psi_k}{\partial x'_i}\right). \tag{20}$$

Weiterhin ergibt sich für ψ_i selbst auf Grund der Gleichung (16):

$$\psi^i = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}_o^o}{\partial x_u} - \frac{\partial \bar{\alpha}_u^o}{\partial x_o}\right) g^{iu} - \frac{\partial \bar{\alpha}_u^i}{\partial x_v}\, g^{uv}. \tag{21}$$

Hier verschwindet aber die Klammer infolge der „Integrabilitätsbedingung“

$$\frac{\partial \bar{\alpha}_k^i}{\partial x_j} = \frac{\partial \bar{\alpha}_j^i}{\partial x_k}, \tag{22}$$

und so bleibt schließlich nur das eine Glied übrig:

$$\psi^i = -\frac{\partial \bar{\alpha}_u^i}{\partial x_v}\, g^{uv}. \tag{23}$$

Handelt es sich insbesondere um unsere Beschleunigungstransformation (11), so haben wir zu setzen:

$$\bar{\alpha}_k^i = \varrho_{ku}^i\, x_u, \tag{24}$$

und damit wird, wenn wir mit diesem Wert in den Ausdruck (23) eingehen und den Index herunterziehen:

$$\psi_i = -\varrho_{\mu\nu}^o\, g^{\mu\nu}\, g_{oi}. \tag{25}$$

Die Feldgleichungen im beschleunigten Bezugssystem (11) ergeben sich auf diese Weise, wenn man noch die in Gleichung (20) angedeutete Differentiation wirklich ausführt, in folgender Form:

$$K'_{ik} = -\tfrac{1}{2}\varrho_{\mu\nu}^o\left(\frac{\partial g'^{\mu\nu}}{\partial x'_k}\, g'_{oi} + \frac{\partial g'^{\mu\nu}}{\partial x'_i}\, g'_{ok} + \frac{\partial g'_{ik}}{\partial x'_o}\, g'^{\mu\nu}\right). \tag{26}$$

Wir sehen also, daß unser Feld nicht einfach in eine beschleunigte Bewegung zu versetzen ist, ohne daß damit gleichzeitig eine Deformation des Feldes verbunden wäre. Würden wir im beschleunigten System

$K'_{ik} = 0$ haben, so könnten wir von einer „starren Bewegung" unseres Feldes sprechen. Denn dann würde von einem mitbewegten Beobachter aus betrachtet das Feld als unverändert erscheinen. In Wirklichkeit tritt jedoch eine Deformation der Feldgleichungen und damit eine Deformation des Feldes auf. Diese Deformation ist aber nur unendlich schwach (infolge der Kleinheit der ϱ^i_{kj}-Größen), und aus diesem Grunde kann sie als bloße Störung aufgefaßt und im Sinne einer Störungsrechnung behandelt werden. Es sei $\mathring{g}_{ik}$ ein metrisches Feld, das den Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ genügt. Wir deformieren nun dieses Feld durch Hinzufügung eines unendlich schwachen Feldes P_{ik}. Wir schreiben also:

$$\bar{g}_{ik} = \mathring{g}_{ik} + P_{ik}. \tag{27}$$

Diese P_{ik} sollen so bestimmt werden, daß die Feldgleichungen

$$K_{ik}(\bar{g}_{\mu\nu}) = \tau_{ik} \tag{28}$$

erfüllt sein mögen, wobei gesetzt ist:

$$\tau_{ik} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_i}\, g_{ok} + \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_k}\, g_{oi} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_o}\, g^{\mu\nu}\right)\varrho^o_{\mu\nu}. \tag{29}$$

Denken wir uns diese Aufgabe gelöst. Dann können wir aus unserer Lösung $\mathring{g}_{ik}$ eine neue Lösung der Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ herstellen, indem wir die Größen $\mathring{g}_{ik} + P_{ik}$ als Maßtensor in einem beschleunigten Koordinatensystem ansetzen. Das Feld P_{ik}, das sich im beschleunigten Bezugssystem dem normalen g_{ik}-Feld überlagert, wollen wir der Kürze halber als „Reaktionsfeld" bezeichnen, denn wir können es auffassen als eine Reaktion des inneren Feldes gegen die Beschleunigung.

Wie sieht nun diese Lösung vom ursprünglichen System betrachtet aus? Da haben wir die Transformationsformeln anzuwenden:

$$g_{ik} = \alpha^\mu_i\, \alpha^\nu_k (\mathring{g}_{\mu\nu} + P_{\mu\nu}) \tag{30}$$

oder, unter Berücksichtigung von (19) und Vernachlässigung unendlich schwacher Glieder zweiter Ordnung:

$$g_{ik} = \mathring{g}_{ik} + P_{ik} + \bar{\alpha}^\mu_i\, \mathring{g}_{\mu k} + \bar{\alpha}^\mu_k\, \mathring{g}_{\mu i}. \tag{31}$$

Dabei sind die Größen $\mathring{g}_{ik}$ als Funktionen nicht der ursprünglichen Koordinaten x_i, sondern der beschleunigten Koordinaten x'_i zu betrachten.

Die neue Lösung ist offenbar nicht identisch mit dem ursprünglichen $\mathring{g}_{ik}$. Da sie aber die Feldgleichungen ebenfalls befriedigt, muß der Unterschied voraussichtlich in den Randwerten liegen. Das ist nun in der Tat der Fall. In großer Entfernung (die praktisch nur sehr klein zu sein braucht) hat $\mathring{g}_{ik}$ bereits seine Normalrandwerte η_{ik} angenommen. Die neue Lösung aber hat da folgenden Verlauf:

$$g_{ik} = \eta_{ik} + P_{ik} + \bar{\alpha}^k_i + \bar{\alpha}^i_k \tag{32}$$

oder, wenn wir den Wert von $\bar{\alpha}_i^k$ für die betrachtete Transformation einsetzen:

$$g_{ik} = \eta_{ik} + P_{ik} + (\varrho_{iv}^k + \varrho_{kv}^i)\, x_v. \tag{33}$$

Wir müßten nun das P_{ik}-Feld kennen, was uns aber darum nicht gegeben ist, weil wir über das starke, zentrale Feld, wo auch eine eventuelle Materie sitzen kann und die Feldgleichungen möglicherweise nicht mehr gelten, nicht orientiert sind. Hingegen wollen wir eine Abschätzung auf Grund des peripheren Feldes vornehmen, wo das Feld bereits auf die linearen Glieder abgeklungen sei. Hier haben wir Gleichungen zu lösen von der Beschaffenheit

$$\Delta P = \varrho \frac{\alpha}{r^3} x. \tag{34}$$

Mit ϱ soll hierbei die Größenordnung der ϱ_{kj}^i-Koeffizienten angedeutet sein, und α sei der „Gravitationsradius" des Innenfeldes. Die Lösung dieser Gleichung zeigt, daß die P_{ik} im peripheren Felde der Größenordnung nach den Verlauf $\varrho \frac{\alpha}{r} x$ haben. Das heißt aber, daß im Ausdruck (33) das zweite Glied gegen das dritte nicht in Frage kommt, weil es seiner Größenordnung nach im Verhältnis α/r kleiner ist. Oder mit anderen Worten: das Reaktionsfeld klingt nach außen so stark ab, daß es auf die Randwerte praktisch keinen Einfluß ausübt. Allerdings können wir das nur aus der Wirkung der Peripherie des Feldes folgern. Wir wollen jetzt jedoch die Annahme machen, daß auch das unbekannte Zentralfeld eine solche Beschaffenheit habe, daß dieses Ergebnis auch durch seinen Einfluß nicht modifiziert wird.

Dann dürfen wir also unser metrisches Feld in dem uns interessierenden Randgebiet einfach in der Form

$$g_{ik} = \eta_{ik} + (\varrho_{kv}^i + \varrho_{iv}^k)\, x_v \tag{35}$$

ansetzen, und nun sehen wir, daß die Befriedigung der geforderten Randbedingungen ohne weiteres möglich ist. Wir erhalten für die bis jetzt noch unbestimmt gelassenen Koeffizienten ϱ_{kj}^i des Beschleunigungstensors die Bedingungsgleichung:

$$\varrho_{kj}^i + \varrho_{ij}^k = c_{ikj}. \tag{36}$$

Schreiben wir noch die beiden durch zyklische Vertauschung hervorgehenden Gleichungen hin:

$$\varrho_{ji}^k + \varrho_{ki}^j = c_{kji},$$
$$\varrho_{ik}^j + \varrho_{jk}^i = c_{jik}$$

und ziehen die zweite Gleichung von der Summe der beiden anderen ab, so erhalten wir unter Berücksichtigung der Symmetriebedingung $\varrho^i_{kj} = \varrho^i_{jk}$:

$$2\,\varrho^i_{kj} = c_{ikj} + c_{jik} - c_{kji}$$

oder

$$\varrho^i_{kj} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_j} + \frac{\partial g_{ij}}{\partial x_k} - \frac{\partial g_{kj}}{\partial x_i}\right) = \begin{bmatrix} kj \\ i \end{bmatrix}. \tag{37}$$

Damit ist unser Problem gelöst. Wir wollen noch zeigen, daß diese Lösung in der Tat auch die einzig mögliche ist. Zu diesem Zwecke denken wir uns das Außenfeld mit einem variablen Parameter ε versehen, dessen Wert wir von Null an stetig variieren lassen. Dann haben wir in unserem normierten Koordinatensystem die Aufgabe, die Feldgleichungen zu lösen mit ständig variablen Randbedingungen. Begeben wir uns aber in ein Beschleunigungssystem, dessen Bestimmungstensor so gewählt ist, daß bei jedem ε die Randbedingungen gerade kompensiert werden, so haben wir von diesem System aus betrachtet die Feldgleichungen zu lösen, ohne Änderung der Randbedingungen. Wenn aber weder an den Feldgleichungen, noch an den Randbedingungen eine Änderung eintritt, so ist kein Grund da, weshalb im Felde eine Änderung eintreten soll. Das bedeutet, daß, vom beschleunigten Bezugssystem aus betrachtet, das metrische Feld (unter Abzug des Reaktionsfeldes) unverändert bleibt, oder mit anderen Worten: das metrische Feld setzt sich unter Einwirkung des äußeren Feldes in eine beschleunigte Bewegung. Damit ist die Notwendigkeit und Eindeutigkeit der gefundenen Lösung gezeigt [1].

Zu bemerken ist noch, daß unsere Lösung nur einen infinitesimalen Charakter hat und nur für kleine Gebiete der Koordinaten in Anwendung

[1] Über die Eindeutigkeit der Randwertaufgabe bei den Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ vgl. ZS. f. Phys. **13**, 7, 1923. Die Beweisführungen dieser Arbeit sind jedoch nicht stichhaltig und die angegebenen Resultate in ihrer allgemeinen Formulierung nicht zu verantworten. Man kann nicht beweisen, daß bei gegebenen Randwerten g_{ik} nur ein gewisses Feld als Lösung existieren kann. Die richtige Methode, die Randwertprobleme der Potentialtheorie auf nichteuklidische Gebiete und für den tensoriellen Fall zu verallgemeinern, hat Verfasser erst später gefunden, bei der Beschäftigung mit den unendlich schwachen Deformationen eines gegebenen nichteuklidischen Grundfeldes (ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925; Math. Ann. **95**, 143, 1925). Das Randwertproblem muß infinitesimal formuliert werden. Mit Hilfe der Methode der „tensoriellen Integralgleichungen" kann man zeigen, daß bei einer gegebenen Lösung der Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ keine benachbarten Lösungen da sind, die zu denselben Randwerten gehören würden. Die „Eindeutigkeit der Randwertaufgabe", von der im Texte die Rede war, ist in diesem beschränkten, jedoch praktisch hinreichendem Sinne zu verstehen. Da zufolge des Kontinuitätsprinzips endliche Sprünge nicht denkbar sind, folgt aus dieser Eindeutigkeit, daß eine Lösung so lange unverändert bleiben muß, solange die Randwerte unverändert bleiben.

gebracht werden darf. Sonst könnten die Felder nicht mehr als unendlich schwach und das äußere Feld nicht als konstant betrachtet werden. Für die räumlichen Koordinaten kommt infolge der Kleinheit des das Innenfeld begrenzenden Gebietes sowieso nur ein kleiner Bereich in Frage. Für die Zeit müssen wir aber dasselbe voraussetzen. Es darf also die angegebene Transformation nur sehr kurze Zeit in Anspruch genommen werden. Man kann jedoch durch eine Verschiebung des Koordinatennullpunktes und eine lineare Transformation die Anfangsbedingungen immer wieder herstellen und so das Verfahren infinitesimal fortsetzen.

Wir brauchen jetzt nur noch unser Resultat zu interpretieren. Da drücken wir nun zweckmäßigerweise die Koordinaten unseres Normalsystems durch die bewegten Koordinaten aus:

$$x_i = x_i' - \frac{1}{2}\begin{bmatrix}\mu\,\nu\\ i\end{bmatrix} x_\mu' x_\nu'. \tag{38}$$

Betrachten wir den Mittelpunkt unseres Feldes: $x_i' = 0$ $(i = 1, 2, 3)$. Dieser Punkt bewegt sich vom ruhenden System aus betrachtet nach dem Gesetz:

$$x_i = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix}4\,4\\ i\end{bmatrix} x_4^2, \tag{39}$$

das offenbar eine beschleunigte Bewegung darstellt mit der Anfangsgeschwindigkeit Null und der Beschleunigung $-\begin{bmatrix}4\,4\\ i\end{bmatrix}$. Das ist aber dieselbe Beschleunigung, die wir auch nach dem Prinzip der geodätischen Linie zu erwarten haben, wenn die Anfangsgeschwindigkeit $= 0$ ist.

Unsere Transformation enthält aber noch mehr. Wir fassen die quadratischen räumlichen Glieder zusammen und schreiben sie in Form einer linearen Transformation, deren Koeffizienten selbst noch lineare Funktionen der Koordinaten sind:

$$x_i' - \frac{1}{2}(\varrho_{\mu\nu}^i x_\mu')\, x_\nu' \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3).$$

Diese Transformation können wir deuten als eine elastische Deformation von inhomogenem, nach außen linear zunehmendem Charakter, verbunden mit einer Drehung analoger Beschaffenheit — also als eine Art „Torsion“ des Feldes.

Außerdem sind aber noch gemischte räumlich-zeitliche Glieder da. Die zerlegen wir nun in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen

Teil. Der symmetrische Teil bedeutet eine zeitlich anwachsende Dilatation des Feldes, charakterisiert durch die Koeffizienten:

$$-\frac{1}{2}\begin{bmatrix} i4 \\ k \end{bmatrix}-\frac{1}{2}\begin{bmatrix} k4 \\ i \end{bmatrix}=-\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_4}. \tag{40}$$

Diese Dilatation tritt also nur in einem zeitlich anwachsenden äußeren Felde auf. In einem stationären äußeren Felde verschwindet sie, bzw. sie wird einen periodischen Charakter haben, wenn auch das äußere Feld periodisch veränderlich ist. Wir haben es dann mit einer Pulsation des Feldes zu tun.

Besonders interessant ist auch noch die antisymmetrische Hälfte des fraglichen räumlich-zeitlichen Teiles unserer Transformation. Diese Transformation bedeutet eine unendlich schwache Drehung mit in der Zeit linear ansteigendem Drehungswinkel, also offenbar eine Rotation des Feldes. Die Koeffizienten der Transformation sind:

$$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} i4 \\ k \end{bmatrix}-\frac{1}{2}\begin{bmatrix} k4 \\ i \end{bmatrix}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{4k}}{\partial x_i}-\frac{\partial g_{4i}}{\partial x_k}\right). \tag{41}$$

Fassen wir die drei Größen (g_{41}, g_{42}, g_{43}) zu einem dreidimensionalen Vektor $\mathfrak{A}$ zusammen, so wird die Drehachse charakterisiert durch den Vektor

$$\mathfrak{H} = \text{rot}\,\mathfrak{A}, \tag{42}$$

wobei der Betrag dieses Vektors gleichzeitig die doppelte Winkelgeschwindigkeit ergibt. Wir haben schon durch die Bezeichnung $\mathfrak{H}$ angedeutet, daß hier eine merkwürdige Analogie besteht zu der in letzter Zeit viel besprochenen Drehung eines Elektrons in einem Magnetfelde. Die Drehung eines Gravitationsfeldes, bedingt durch ein äußeres Feld, wird durch einen Vektor charakterisiert, der einen ganz ähnlichen Charakter hat wie die magnetische Feldstärke. Denn der Vektor $\mathfrak{A}$, aus dem er durch Rotationsbildung hervorgeht, gehorcht ganz ähnlichen Feldgesetzen wie das Vektorpotential, nur daß an Stelle der elektrischen Ladungsdichte die Massendichte tritt (dividiert noch durch $\sqrt{1-v^2}$).

Aus dieser Analogie werden sich vielleicht wichtige Fingerzeige gewinnen lassen in bezug auf die Einordnung der elektromagnetischen Erscheinungen in die Einsteinsche Gravitationstheorie. Vorerst können wir noch keine tiefergehenden Schlüsse in dieser Richtung wagen. Die entwickelte Dynamik bezog sich nur auf das reine Gravitationsfeld. Diese Dynamik ist dadurch zu charakterisieren, daß das Innenfeld bei einer beschleunigten Bewegung auf seine Randwerte keinen wesentlichen Einfluß ausübt, weil das durch die Bewegung erzeugte Reaktionsfeld

nach außen hin zu stark gegen Null abfällt. Das Reaktionsfeld ist ja unter allen Umständen unendlich schwach. Hier aber wird es an der Peripherie unendlich schwach von zweiter Ordnung. Darum kommen für die Randwertaufgabe die individuellen Konstanten des Feldes gar nicht in Frage, das Feld verhält sich dem Außenfeld gegenüber wie ein Probekörper. Im elektrischen Felde handelt es sich offenbar um etwas anderes: Da gehen in die Bewegungsgesetze die eigenen Konstanten des Feldes ganz wesentlich hinein. Dieses kann aber sehr wohl davon herrühren, daß nunmehr vom zentralen, starken Teil des Feldes ein Reaktionsfeld bedingt wird, das die Randwerte in wesentlichem Maße beeinflußt. So sehen wir das Auftauchen von neuen Möglichkeiten, um das alte Problem: Elektromagnetismus und Gravitation zu einer Einheit zu verschmelzen, vielleicht von einer ganz anderen Seite, als sonst üblich, in Angriff zu nehmen. Wir sind nicht mehr dogmatisch an das Prinzip der geodätischen Linie gebunden, nachdem wir eingesehen haben, unter welchen speziellen Umständen dieses Prinzip zu erwarten ist und wie die Dynamik überhaupt auf eine viel breitere Basis gelegt und mit den Feldgleichungen verschmolzen werden muß. Der Materietensor verliert seine primäre Bedeutung für die Dynamik, an seine Stelle tritt das bewegte Feld. Nicht das Feld wird von der Materie mitgenommen, sondern die Materie durch das Feld, wobei unter „Materie“ möglicherweise nur der zentrale Teil des Feldes zu verstehen ist[1].

Wir wollen zum Schluß noch auf einen merkwürdigen Umstand hinweisen. Das Prinzip der geodätischen Linie in der allgemeinen Relativitätstheorie wird meistens mit der Divergenzfreiheit des Materietensors in Zusammenhang gebracht. Z. B. kann man für den Materietensor den kinetischen Impuls-Energietensor ansetzen, die Anwendung der Divergenzgleichung auf diesen Ansatz ergibt dann die Bewegung auf der geodätischen Linie. Während nun die R_{ik}-Komponenten durch die Divergenzgleichung miteinander verknüpft sind, besteht ein derartiger Zusammenhang für den Tensor K_{ik} nicht: die zehn K_{ik}-Komponenten sind unabhängig voneinander. Es sind aber die Gleichungen $K_{ik} = 0$ nur dann den Einsteinschen Gleichungen äquivalent, wenn noch die Bedingung

$$\varphi^l = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, g^{l\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{43}$$

[1] Diese Konsequenzen berühren sich, trotz Verschiedenheit der Gesichtspunkte und des Anwendungsgebiets, mit anderen modernen Bestrebungen in der Physik.

hinzugefügt wird. Durch diese Nebenbedingung wird bei Anwendung von normierten Koordinaten die Bedingung der Divergenzfreiheit des Krümmungstensors ersetzt. Nun haben wir aber bei unseren ganzen Erörterungen immer nur die Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ berücksichtigt, ohne daß irgendwo die Nebenbedingung $\varphi_i = 0$ notwendig gewesen wäre. Daraus müssen wir schließen, daß das Prinzip der geodätischen Linie gar nicht an die Nebenbedingung (43), also gar nicht an die Divergenzbeziehung des Riemannschen Krümmungstensors gebunden ist, daß es als Konsequenz der Feldgleichungen auch unter Zugrundelegung eines Systems von Gleichungen herauskommt, das gar keinen inneren Bedingtheiten unterworfen ist. Oder mit anderen Worten: Zum Aufbau einer Dynamik ist das Hinzufügen der Nebenbedingung $\varphi_i = 0$ entbehrlich.

Wir müssen überhaupt vom Standpunkt einer konsequenten Feldgleichungstheorie aus betrachtet eine solche Zusatzbedingung als störenden Faktor, als eine Art Überbestimmung des Feldes empfinden. Wir haben doch in den Feldgleichungen ein simultanes System von ebensoviel Gleichungen, wie viel unbekannte Funktionen da sind, es muß also doch die innere Struktur des Feldes durch diese Gleichungen bereits eindeutig determiniert sein. Das Hinzufügen einer besonderen Zusatzbedingung muß als überflüssiges, störendes Element der Theorie betrachtet werden. Solange wir nicht mit homogenen Gleichungen arbeiten, sondern besondere „materielle" Glieder zulassen, wird sich dieser Umstand nicht bemerkbar machen, dann haben wir immer noch, trotz Forderung der Nebenbedingung, infolge freier Wählbarkeit der hinzugefügten Glieder, eine Unterbestimmung des Feldes. Wenn wir aber diese fremden materiellen Glieder eliminieren, müssen wir, wenn wir folgerichtig sein wollen, gleichzeitig auch die Zusatzbedingung (43) ausschalten, damit wir nicht ein Element in die Theorie hineinbringen, das seinem ganzen Charakter nach nicht in den neuen Rahmen paßt.

Wir kommen hier zu einer Konsequenz, die in vollem Einklang steht mit einem Resultat, das sich von einer ganz anderen, mehr ins Wesentliche eindringenden Untersuchung her ergibt. Verfasser hatte vor einiger Zeit das Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie nach einer von der sonst üblichen etwas abweichenden Methode behandelt, indem er für dieses Problem das sogenannte „Machsche Prinzip" in Anwendung gebracht hat[1], also das Prinzip, die Geometrie des Feldes aus

[1] ZS. f. Phys. **32**, 163, 1925.

der Materie zu bestimmen. Dieses Prinzip, das für endliche Felder nicht durchführbar ist, bekommt einen guten Sinn, wenn es sich nur um die unendlich schwache Beeinflussung eines schon vorhandenen Feldes durch hereingebrachte schwache Materie handelt. Gerade ein solches Problem liegt aber beim Wirkungsprinzip vor, wo eine Variation der Feldgrößen vorgenommen werden soll. Man kann im Integranden dieses Wirkungsprinzips, also in der skalaren Riemannschen Krümmung

$$R = R_{\mu\nu} g^{\mu\nu}, \tag{44}$$

die R_{ik}-Größen als primär zu variierende Größen betrachten und die Variation der g_{ik} durch eine Integralgleichung auf die Variation der R_{ik} zurückführen, während man gewöhnlich von der Variation der g_{ik} ausgeht. Der Unterschied besteht darin, daß die g_{ik} frei zu variierende Größen sind, während bei den R_{ik} eine vektorielle Nebenbedingung zu erfüllen ist, weil die Materie der Divergenzbedingung unterworfen ist. Das bedeutet eine nichtholonome Nebenbedingung, die man aber nach der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren behandeln kann.

Bei diesem Verfahren leitet man nun aus dem Wirkungsprinzip nicht mehr die Feldgleichungen $R_{ik} = 0$ ab, sondern man gelangt zu folgenden Gleichungen:

$$R_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right). \tag{45}$$

Es tritt also hier außer den eigentlichen 10 Feldgrößen des metrischen Feldes noch ein Vektor Φ_i in den Gleichungen auf, der aber seinem Ursprung als Lagrangescher Multiplikator nach nur die Rolle einer Hilfsgröße spielen kann. Er müßte also aus den Feldgleichungen auch eliminierbar sein. Dieses ist nun in der Tat der Fall, wir brauchen nur ein entsprechend normiertes Koordinatensystem einzuführen. Schreiben wir nämlich R_{ik} in der Form (5), so erscheinen die Gleichungen (45) in folgender Gestalt:

$$K_{ik} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial (\Phi_i - \varphi_i)}{\partial x_k} + \frac{\partial (\Phi_k - \varphi_k)}{\partial x_i}\right]. \tag{46}$$

Über die vektorielle Größe φ_i können wir nun wieder frei verfügen und wir wollen sie so wählen, daß

$$\varphi_i = \Phi_i \tag{47}$$

sei. Die Feldgleichungen (46) gehen dann über in die Form:

$$K_{ik} = 0\,^*, \tag{48}$$

* Diesen nahen Zusammenhang zwischen den Feldgleichungen (45) und den Gleichungen $K_{ik} = 0$ hatte Verfasser seinerzeit nicht bemerkt.

aus der nunmehr der Hilfsvektor Φ_i eliminiert ist. Gleichzeitig war dies auch dieselbe Form, in die wir auch die Einsteinschen Gleichungen bringen konnten, nur daß wir dort an Stelle der Gleichung (47) die Bedingung $\varphi_i = 0$ hatten. Nun ist aber der Vektor Φ_i in keiner Weise eingeschränkt, und so können wir die Gleichung (47) auch so verstehen, daß φ_i beliebige Werte annehmen darf.

Der Unterschied zwischen den Einsteinschen Gleichungen und den erweiterten Gleichungen (45) kann also folgendermaßen formuliert werden. Die Einsteinschen Feldgleichungen sagen nach Wahl eines natürlichen Koordinatensystems aus, daß die Gleichungen $K_{ik} = 0$ erfüllt sein sollen und außerdem die Zusatzbedingung $\varphi_i = 0$. Die erweiterten Feldgleichungen aber sagen — ebenfalls nach Wahl eines natürlichen Koordinatensystems — aus, daß die Gleichungen $K_{ik} = 0$ erfüllt sein sollen, ohne irgend eine Zusatzbedingung.

So wird also von zwei Seiten her: sowohl von einer Begründung der Feldgleichungen durch ein Wirkungsprinzip wie von einer konsequenten Dynamik nahegelegt, die Zusatzbedingung $\varphi_i = 0$ fallen zu lassen und die Feldgleichungen $K_{ik} = 0$ allein übrig zu behalten. Man kann sich die Vorstellung bilden, daß die Einsteinschen Feldgleichungen darum keine überall regulären Grundlösungen besitzen, weil sie eine Überbestimmung des Feldes enthalten, während für die Gleichungen $K_{ik} = 0$, die von dieser Überbestimmung befreit sind, Lösungen von der verlangten Art tatsächlich vorhanden sein können. Es sind in der Tat Anzeichen da für die Richtigkeit dieser Vermutung. Das hier vorliegende Integrationsproblem wirklich zu lösen ist jedoch dem Verfasser bis jetzt noch nicht gelungen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Juli 1927.

Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die Dynamik der Sonnenchromosphäre.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1927.)

Es werden die für die Entstehung der Fraunhoferschen Linien maßgebenden Faktoren diskutiert. Die Struktur der Resonanzlinien kann, wie am Beispiel der H- und K-Linien ($4\ ^2S - 4\ ^2P_{1,2}$) des Ca^+ gezeigt wird, nach der Elektronentheorie auf Strahlungsdämpfung, verbunden mit großer Schichtdicke, zurückgeführt werden. Bei diesen Rechnungen muß noch eine Annahme über den Druck in der Chromosphäre gemacht werden. Diese läßt sich durch die im zweiten Teil gegebene Theorie rechtfertigen, welche den Aufbau der Chromosphäre mit Hilfe von Betrachtungen über selektiven Lichtdruck zu berechnen gestattet. Zum Schluß werden die von St. John beobachteten Strömungen in der Chromosphäre behandelt.

I. Die Fraunhoferschen Linien.

Einleitung. Über die Entstehung und die feinere Struktur, d. h. Breite und Schwärzung der Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums liegt schon eine umfangreiche Literatur vor. Man versuchte meistens das Zustandekommen der Linien auf Temperaturunterschiede in der Sonnenatmosphäre, die oft sehr beträchtliche Linienbreite (bis zu 15 Å) aber auf gegenseitige Störungen der Atome und Elektronen zurückzuführen. Bei quantitativen Ansätzen wurde meist in sehr unklarer und physikalisch undurchsichtiger Weise mit irgendwelchen „Absorptionskoeffizienten“ operiert. Alle diese Ansätze, auf die ich im folgenden nicht mehr eingehen werde, führten zu keinen befriedigenden Resultaten.

In vorliegender Abhandlung werden wir zunächst versuchen, eine physikalisch begründete Theorie für die sogenannten Resonanzlinien aufzustellen, d. h. für diejenigen Linien, die durch Kombination des Grundterms eines Atoms mit dem nächst höheren Term entstehen. (Z. B. die Linien H und K von Ca^+, die D-Linien des Natriums u. ähnl.) Durch Verbindung der Ergebnisse der Dispersionstheorie mit Schwarzschilds Theorie des Strahlungsgleichgewichtes wird es uns gelingen, unter plausibeln Annahmen über den Gasdruck in der Sonnenchromosphäre eine quantitative Erklärung für die Struktur z. B. der H- und K-Linien des Ca^+ zu geben. Anschließend werden wir einige qualitative Betrachtungen über die im Sonnenspektrum beobachtete Selbstumkehr dieser Linien und verwandte Erscheinungen anstellen.

§ 1. Der Mechanismus der Linienabsorption. Die Absorptionslinien[1] eines von Strahlung durchsetzten Gases können auf sehr verschiedene Arten zustande kommen.

a) Eine erste Möglichkeit ist die, daß das Leuchtelektron des Atoms zunächst durch ein Lichtquant in einen angeregten Zustand gehoben und sodann bei Begegnung mit einem zweiten Atom oder Elektron durch einen Stoß zweiter Art ohne Strahlungsemission entweder in einen anderen angeregten Zustand oder direkt in den Grundzustand befördert wird.

Der entsprechende Emissionsvorgang ist die thermische Emission.

b) Statt durch Stöße zweiter Art kann das Elektron auch durch einen spontanen oder induzierten Übergang (Einstein) in ein anderes Energieniveau geschafft werden. Der zugehörige Emissionsprozeß wird durch ein aus irgend einem anderen Zustand in das höhere Energieniveau der betreffenden Linie gelangtes Elektron besorgt.

c) Die absorbierte Energie wird mit derselben Frequenz, aber nach allen Seiten emittiert.

Den Fall a) bezeichnen wir als wahre Absorption. Er dürfte in Sternatmosphären wegen der außerordentlich niedrigen Drucke (10^{-1} bis 10^{-4} mm Hg) nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

Der Vorgang b) wird neben c) in der Hauptsache für das Zustandekommen der Absorption von Nebenserienlinien maßgebend sein.

Für die Entstehung der starken Resonanzlinien (z. B. Ca^+ H und K) dagegen dürfte praktisch einzig und allein der unter c) genannte Vorgang in Betracht kommen. Da in diesem Falle sämtliche Strahlung mit der Frequenz des Atoms quantitativ reemittiert wird, bezeichnen wir diesen Vorgang als Resonanzstreuung, oder im folgenden, sofern keine Verwechslung zu befürchten ist, einfach als Streuung[2].

Für die quantitativen Ansätze wollen wir unser Atom dadurch vereinfachen, daß wir annehmen, daß Übergänge überhaupt nur zwischen dem Grundzustand (bei Ca^+ $4\,^2S$) und dem nächst höheren Niveau (bei Ca^+ $4\,^2P_1$ und $4\,^2P_2$) stattfinden können. Dann kann man sämtliche Übergangswahrscheinlichkeiten ohne weitere modellmäßige Annahmen dem Summensatz von Kuhn, Thomas und Reiche (= Vertauschungs-

[1] Mit der für den Aufbau des inneren Teiles der Sonne höchst wichtigen kontinuierlichen Absorption, die mit der Emission von Photoelektronen verknüpft ist, brauchen wir uns hier nicht zu befassen.

[2] Dieser Vorgang darf natürlich nicht mit der Rayleighschen Streuung ($\sim \lambda^{-4}$) verwechselt werden.

relation der Matrizenmechanik) entnehmen. Da dieser jedoch — anschaulich gesprochen — einfach besagt, daß das Atom sich wie ein isotroper harmonischer Oszillator der Frequenz $4\,^2S - 4\,^2P_{1,2}$ verhält (um beim Beispiel des Ca^+ zu bleiben), so können wir unbedenklich die Ergebnisse der klassischen Elektronentheorie (auch da, wo sie vorläufig noch über die Aussagen der Quantentheorie hinausgehen) benutzen. Wenn wir die Aufspaltung des P-Niveaus berücksichtigen wollen, so müssen wir nach R. Ladenburg und F. Reiche[1] sowie R. Minkowski[2] dem Übergang $^2S - {}^2P_2$ die Oszillatorenstärke $f = \frac{2}{3}$, dem Übergang $^2S - {}^2P_1$ aber $f = \frac{1}{3}$ zuordnen.

Für den Streuungskoeffizienten σ (cm^{-1}) ergibt die Elektronentheorie unter der Annahme, daß auf das Elektron außer der einfallenden Lichtwelle nur die harmonische Bindung der Frequenz c/λ_0 und die elektromagnetische Strahlungsdämpfung wirken, folgenden Wert[3]:

$$\sigma = \frac{2\pi e^4 \lambda_0^2 N f}{3 m^2 c^4 (\lambda - \lambda_0)^2}. \tag{1}$$

Dabei ist

e, m = Elektronenladung bzw. -Masse,
c = Lichtgeschwindigkeit,
λ_0 = Wellenlänge der Resonanzlinie,
λ = Wellenlänge der betrachteten Stelle.

Es läge nun nahe, unter Benutzung dieses Streuungskoeffizienten die Intensität einer Fraunhoferschen Linie einfach nach der bekannten Formel

$$J = J_0\, e^{-\sigma l} \tag{2}$$

---

[1] R. Ladenburg u. F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

[2] R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926. Auf die Möglichkeit, daß die Ursache der großen Linienbreiten in Sternspektren dieselbe wie bei Minkowski sein könnte, hat mich Herr W. Schütz-Tübingen freundlichst aufmerksam gemacht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

[3] R. Minkowski, l. c. Dort ist die Größe $\frac{\lambda_0}{4\pi}\sigma$, d. h: der imaginäre Teil des Brechungsindex, als Absorptionskoeffizient $n\varkappa$ bezeichnet. Für sehr kleine $(\lambda - \lambda_0)$ ist (1) nicht mehr streng richtig, doch sind die Unterschiede gegenüber der exakten Formel für unsere Zwecke zu vernachlässigen. Bezüglich der allgemeinen Zusammenhänge vgl. auch W. Pauli, Handbuch d. Phys. XXIII, 96 ff, Berlin 1926. Die Anwendung der Elektronentheorie auf unser Problem hat, wie ich nach Abschluß vorliegender Rechnungen bemerkte, bereits J. Q. Stewart, Astrophys. Journ. **59**, 30, 1924, vorgeschlagen. Es fehlt bei ihm jedoch der Faktor f. Außerdem ist es im allgemeinen unstatthaft, in der Schwarzschild-Schusterschen Formel [(7) in § 2] das zweite Glied wegzustreichen. Seine Berechnung des selektiven Lichtdruckes ist unrichtig und durch die in § 5 gegebene zu ersetzen.

zu berechnen. (J_0 = einfallende Intensität, l = Schichtdicke.) Dies wäre jedoch falsch, denn die Formel (2) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die zur Seite gestreute Strahlung z. B. durch die Wandung des Absorptionsrohres (bei den Versuchen Minkowskis) vernichtet wird.

In der Sonnenatmosphäre dagegen wird die von einem Atom zerstreute Strahlung zum Teil an die Photosphäre zurückgegeben, zum Teil durch andere Atome nach außen weiterbefördert. Die Theorie dieser „Diffusion" der Strahlung hat 1914 K. Schwarzschild[1] im Anschluß an eine frühere Arbeit von A. Schuster[2] in einer für die ganze Entwicklung der modernen Astrophysik grundlegenden Arbeit untersucht.

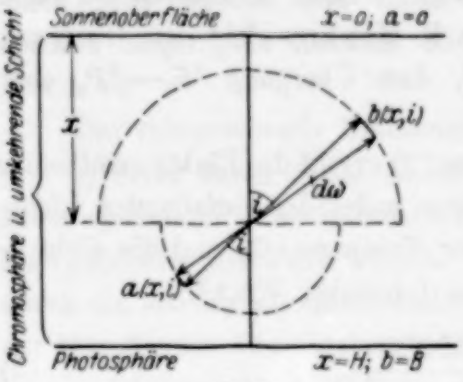


Fig. 1.

§ 2. Schwarzschilds Theorie[3]. Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir kurz die wichtigsten Ansätze und Ergebnisse der Schwarzschildschen Abhandlung wiederholen. Ein Flächenelement ds (Fig. 1) sende in den Raumwinkel $d\omega$ die Strahlung

$$\left.\begin{aligned} &a\,(x,\,i)\,d\omega\,ds \text{ nach unten,}\\ &b\,(x,\,i)\,d\omega\,ds \text{ nach oben.}\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Zwischen zwei Ebenen im Abstand x bzw. $x+dx$ geht durch Streuung die Strahlung

$$\sigma\,a\,(x,\,i)\,dx\,\sec i \quad \text{bzw.} \quad \sigma\,b\,(x,\,i)\,dx\,\sec i \tag{4}$$

verloren. Wir nehmen nun mit Schwarzschild zur Vereinfachung der Rechnung an, daß die Strahlung (4) nach allen Seiten gleichmäßig zerstreut wird[4]. Dann streut ein Volumelement dv in den Raumwinkel $d\omega$ die Strahlung

$$J\,dv\,d\omega = \frac{\sigma}{2}\left\{\int_0^{\pi/2} a\,(x,i)\sin i\,di + \int_0^{\pi/2} b\,(x,i)\sin i\,di\right\} dv\,d\omega. \tag{5}$$

---

[1] K. Schwarzschild, Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss. 1914, S. 1183.

[2] A. Schuster, Astrophys. Journ. **2**, 1, 1905.

[3] Zusammenfassende Darstellungen geben: R. Emden, Enzykl. d. math. Wiss. **6**, 2, Leipzig 1926; A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge 1926.

[4] Streng genommen tritt hier wie bei der Rayleigh-Streuung der bekannte Faktor $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$ auf. Diese Richtungsabhängigkeit dürfte jedoch durch das Magnetfeld der Sonne größtenteils zerstört werden. (Hierauf machte mich Herr Professor Herzfeld freundlichst aufmerksam.)

Fordert man Gleichgewicht zwischen (4) und (5), so ergeben sich für die Änderung der Strahlung in einer Schicht der Dicke dx die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \cos i \frac{da}{dx} &= -\sigma a + J, \\ -\cos i \frac{db}{dx} &= -\sigma b + J. \end{aligned} \tag{6}$$

Die Grenzbedingungen sind folgende: Für $x = 0$ muß die einfallende Strahlung verschwinden, d. h. $a = 0$. Für $x = H$ dagegen muß die aufsteigende Strahlung gleich der Ausstrahlung der Photosphäre werden. Der Einfachheit wegen setzen wir $b(H, i) = B = \text{const}$. Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung macht Schwarzschild im Anschluß an A. Schuster die Annahme, daß a und b von i unabhängig sein sollen (siehe Figur). Die obigen Ansätze ergeben dann folgenden Ausdruck für die an der Sonnenoberfläche ($x = 0$) austretende Strahlung:

$$\frac{b(0, i)}{B} = \frac{0{,}5 + \cos i}{1 + \sigma H} + e^{-\sigma H \sec i} \frac{0{,}5 - \cos i}{1 + \sigma H}. \tag{7}$$

Anschaulich gesprochen rührt die mit σH, d. h. der „optischen Dicke" der Chromosphäre wachsende Schwächung der austretenden Strahlung daher, daß die Chromosphäre diejenige Strahlung, die sie stark streut, ähnlich wie ein Glashaus zurückhält.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung. In die Schwarzschild-Schustersche Gleichung (7) haben wir nun den in (1) angegebenen Wert des Streuungskoeffizienten einzutragen. Um die Theorie mit der Erfahrung vergleichen zu können, müssen wir noch eine Annahme über N in Gleichung (1), d. h. die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter oder, was auf dasselbe herauskommt, über den Gasdruck p der Chromosphäre[1] und über H, d. h. die Höhe der Chromosphäre machen. Genauer gesprochen kommt es, da in (7) nur der Ausdruck σH vorkommt, nur auf das Produkt $p \cdot H$ bzw. $\int_0^H p\, dx$ an, d. h. auf die über der Flächeneinheit der Sonnenoberfläche lagernde Zahl der Atome.

Im folgenden wenden wir unsere Formeln auf die von Schwarzschild (l. c.) wenigstens roh ausphotometrierten Linien H und K des

[1] Wegen Gleichung (10). Die Temperatur T der Sonnenatmosphäre können wir näherungsweise als konstant betrachten.

Ca^+-Spektrums an. Für diese wird man die Höhe H etwa gleich der von Mitchell[1] beobachteten Höhe der Calciumchromosphäre, d. h.

$$H = 14\,000\,\text{km} = 1{,}4 \cdot 10^9\,\text{cm} \tag{8}$$

setzen dürfen. Um den richtigen Intensitätsverlauf der Calciumlinien zu erhalten, muß man dann

$$p = 5 \cdot 10^{-8}\,\text{atm} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}\,\text{mm Hg} = 5{,}07 \cdot 10^{-2}\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \tag{9}$$

annehmen.

Im zweiten Teil werden wir zeigen, wie sich diese Annahme größenordnungsmäßig rechtfertigen läßt. Die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter ergibt sich zu

$$N = \frac{p}{2\,k\,T}. \tag{10}$$

Dabei bedeutet k die Boltzmannsche Konstante, $T = 5740^0$ die Temperatur der Sonne[2]. Der Faktor 2 im Nenner rührt daher, daß wegen der Ionisierung des Calciums etwa ebensoviel freie Elektronen wie Atome vorhanden sind, so daß der Partialdruck der Ca^+-Atome nur $p/2$ ist. Einsetzen der Zahlenwerte ergibt $N = 3{,}22 \cdot 10^{10}$; die über $1\,\text{cm}^2$ der Sonnenoberfläche lagernde Anzahl der Ca^+-Atome ist $NH = 4{,}51 \cdot 10^{19}$. Der Streuungskoeffizient ergibt sich zu:

$$\sigma = 8{,}31 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{f}{\Delta\lambda^2}. \tag{11}$$

Dabei ist die Oszillatorenstärke f, wie schon erwähnt, für die K-Linie $(4\,^2S - 4\,^2P_2)$ gleich $\frac{2}{3}$, für die H-Linie $(4\,^2S - 4\,^2P_1)$ aber gleich $\frac{1}{3}$ zu setzen. Der Abstand $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ von der jeweiligen Linienmitte soll in (11) in Å gemessen werden. Mit Hilfe von (7), (8) und (11) kann nun der Intensitätsverlauf der betrachteten Ca^+-Linien ohne weiteres berechnet werden.

Der Vergleich mit der Beobachtung Schwarzschilds ist in Fig. 2a und b[3] für Sonnenmitte ($i = 0^0$) und Sonnenrand ($i = 90^0$) durchgeführt. Als Helligkeit des kontinuierlichen Hintergrundes haben wir dabei die in Schwarzschilds Fig. 1 mit $4{,}0^m$ bezeichnete Ordinate genommen. (Eine genauere Festlegung dieses Wertes würde die Ausphotometrierung

---

[1] S. A. Mitchell, Astrophys. Journ. **38**, 407, 1913.

[2] Genauer gesprochen ist dies die für die Ausstrahlung der Sonne maßgebende effektive Temperatur. Streng genommen müßte man hier mit der für die mittlere kinetische Energie der Atome maßgebenden Temperatur der Chromosphäre (etwa 5000^0) rechnen. Die zahlenmäßigen Unterschiede sind jedoch belanglos.

[3] Man beachte, daß der Ordinatenmaßstab der zweiten Figur doppelt so groß ist, wie der der ersten.

eines weiteren Spektralbereichs erfordern.) Zu beachten ist noch — worauf wir im folgenden zurückkommen werden —, daß sich die Breiten der beiden Linien wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten. Ferner ist bemerkenswert, daß in der scheinbar völlig klaren Mitte zwischen den beiden Linien, wo die Streuungskoeffizienten σ_H und σ_K zu superponieren sind, die Helligkeit des Hintergrundes noch um 10 bis 15% geschwächt wird. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist in den allgemeinen Zügen überraschend gut. Wie weit die namentlich am Rande übrigbleibenden Abweichungen auf Kosten der Theorie oder der Schwarzschildschen Messung gehen, sollen weitere Beobachtungen zeigen[1].

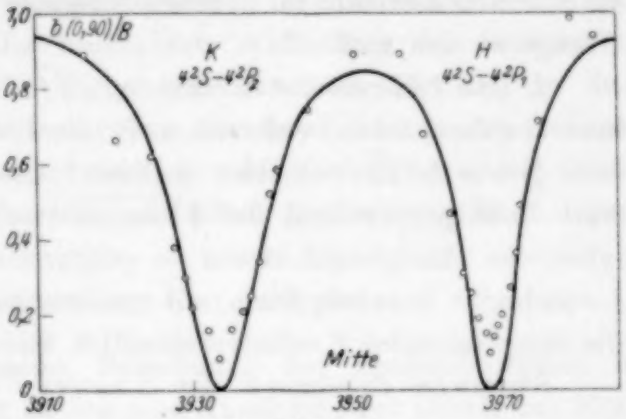


Fig. 2a.

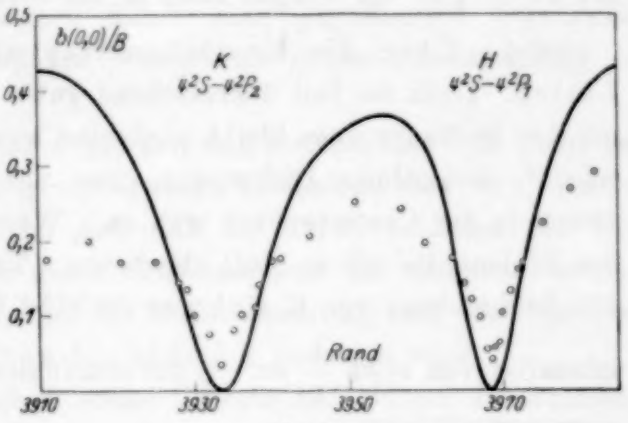


Fig. 2b.

Über dieses spezielle Beispiel hinausgehend, geben unsere Überlegungen noch Anhaltspunkte zu dem allgemeineren Problem der Linienbreite im Sonnenspektrum.

Die scheinbare Begrenzung einer Spektrallinie kommt dadurch zustande, daß die Intensität $b\,(0, i)$ auf einen gewissen, von der Apparatur, Belichtung usw. abhängigen Bruchteil der Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes abnimmt. Diese Abnahme ist nach (7) allein bedingt durch σH, d. h. wegen (1) durch:

$$NH \cdot f \cdot \frac{\lambda_0^2}{(\lambda - \lambda_0)^2} \cdot \tag{12}$$

Die Breite einer Linie ist also:

$$\lambda - \lambda_0 \sim \lambda_0 \sqrt{NH \cdot f}. \tag{13}$$

Diese Formel besagt folgendes:

[1] Auf weitere Anwendungen unserer Theorie hoffen wir in einer folgenden Arbeit eingehen zu können.

1. Die Linienbreite wächst mit $\sqrt{NH}$, d. h. mit der Zahl der über 1 cm² der Sonnenoberfläche lagernden Atome, die imstande sind, die betreffende Linie zu absorbieren. Große Linienbreite (sogenannte Flügel, wings) wird also zunächst durch absolute Häufigkeit des betreffenden Elementes (z. B. Fe, Ca, Mg) in der Sonnenatmosphäre begünstigt. Außerdem wird die Zahl der zur Absorption bereiten Atome und infolgedessen auch die Linienbreite für Resonanzlinien (ultimate lines) viel größer sein, als für Nebenserienlinien[1], deren Ausgangsniveau erst durch Anregung erzeugt werden muß.

2. Die Linienbreite wächst mit $\sqrt{f}$. Dies besagt, wie wir schon kurz erwähnt haben, daß sich z. B. die Breiten der Ca^+-Linien ($f = \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$) wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten müssen. Ganz allgemein muß die Breite einer Linie proportional der $\sqrt{\text{Intensität}}$ sein, da die Intensität — abgesehen von Anregungsfaktoren — proportional f ist. Es wird also die Linienbreite in einer Serie mit wachsender Gliednummer abnehmen, da die entsprechenden f selbstverständlich kleiner werden.

Sämtliche Ergebnisse der Theorie decken sich vollständig mit denen einer empirischen Untersuchung von C. E. Moore und H. N. Russell: „On the winged lines in the solar spectrum“[2].

§ 4. Über die Restintensität und Selbstumkehrung der Linien. Trotz der fast überraschend guten Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen bleibt noch eine zwar unscheinbare, aber, wie mir scheint, wesentliche Diskrepanz, ganz unabhängig davon, wie wir den Druck in der Chromosphäre wählen. Wegen (1) sollte die Intensität in der Linienmitte bis zu Null abnehmen. Tatsächlich jedoch bleibt nach der Beobachtung von K. Schwarzschild bei den Ca^+-Linien eine Restintensität von etwa $\frac{1}{r} = \frac{1}{11}$ des kontinuierlichen Spektrums übrig. Nach

[1] Wir haben hier die zunächst nur für Resonanzlinien geltende Theorie stillschweigend auch auf Nebenserienlinien angewandt. Die — zum mindesten qualitative — Rechtfertigung dieses Vorgehens ergibt sich aus folgendem: Linien, die durch wahre Absorption (siehe § 1 a) zustande kommen, müssen nach Schwarzschild (l. c.) am Sonnenrand verschwinden. Dies ist nach Beobachtungen von G. E. Hale und W. S. Adams (Astrophys. Journ. **25**, 1907) weder für Resonanz- noch für Nebenserienlinien der Fall. Für die Entstehung der Nebenserien-Absorptionslinien dürften also im wesentlichen die Prozesse b) und c) maßgebend sein und man wird wenigstens näherungsweise unsere Formeln auch hier anwenden dürfen, da deren Ableitung (§ 2) nur voraussetzt, daß in einem gegebenen Volumelement von dem Licht einer bestimmten Frequenz ebensoviel absorbiert, wie emittiert wird. (Eine Einschränkung dieser Behauptung vgl. § 4.)

[2] C. E. Moore und H. N. Russell, Astrophys. Journ. **63**, 1, 1926.

Beobachtungen von C. H. Payne und H. Shapley[1] kann r bei Sternspektren noch kleinere Beträge annehmen. Diese Restintensität wird also durch unsere Annahme, daß die Absorptionslinien nur durch Resonanzstreuung zustande kommen, nicht erklärt. Es dürfte hier vielmehr der in § 1 unter b) genannte Prozeß eine Rolle spielen. Es spricht nichts dafür, daß bei diesem Vorgang für die einzelnen Frequenzen vollständiges Strahlungsgleichgewicht besteht, und es ist wohl möglich, daß ein Überschuß der von angeregten Quantenzuständen in die $4\,^2P$-Niveaus gelangenden Elektronen für die beobachtete Aufhellung der Linienmitte verantwortlich ist. Derselbe Vorgang dürfte auch für die (in dem Maßstab unserer Fig. 2 nicht mehr zum Ausdruck kommende) Selbstumkehr der Ca^+-Linien verantwortlich sein, doch möchte ich diesen qualitativen Betrachtungen vorerst kein allzu großes Gewicht beilegen.

II. Der Aufbau der Chromosphäre.

Einleitung. Bei unserer Berechnung der Linienabsorption im Sonnenspektrum mußten wir ad hoc eine Annahme über Druck und Höhe der Chromosphäre machen. Im folgenden werden wir versuchen, den dort angenommenen Zahlenwert durch eine physikalisch begründete Theorie der Sonnenchromosphäre wenigstens größenordnungsmäßig zu rechtfertigen.

Als Ausgangspunkt wählen wir den von E. A. Milne[2] in mehreren Abhandlungen entwickelten grundlegenden Gedanken, daß die Calciumchromosphäre (wir nehmen im Anschluß an Milne zunächst der Einfachheit wegen an, daß die ganze Chromosphäre aus Calcium besteht) im wesentlichen durch den von der Sonnenstrahlung auf die einzelnen Atome ausgeübten selektiven Lichtdruck getragen wird.

Bei dem weiteren Ausbau seiner Theorie hat Milne die Annahme gemacht, daß in der Chromosphäre Calcium nur als Ca^+ vorhanden sei. Daß diese Annahme nicht gerechtfertigt ist, kann man — wie wir im folgenden sehen werden — ohne weiteres aus der von M. N. Saha abgeleiteten Formel für die thermische Ionisation ablesen.

Überdies zeigen die Beobachtungen von Mitchell (l. c.), daß sogar He, dessen Ionisierungsspannung (24,6 Volt) die des Ca^+ (11,8 Volt) noch erheblich übertrifft, in der Chromosphäre teilweise ionisiert ist,

---

[1] C. H. Payne und H. Shapley, Proc. Amer. Acad. **61**, Nr. 10, 1927.

[2] E. A. Milne, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **84**, 354, 1924; **85**, 111, 1924; **86**, 8, 1925; **86**, 578, 1926.

was sich durch das Auftreten der Linie λ 4686 Å bemerkbar macht. Außerdem muß Milne (l. c.) noch eine Annahme über die Abklingungszeit der Ca^+-Linien H und K machen. Wenn wir aber, wie dies schon im ersten Teil im Anschluß an Milne geschehen ist, unser Atom dadurch schematisieren, daß wir ihm nur den engen Frequenzbereich der Resonanzlinie $4\,^2S - 4\,^2P_{1,2}$ zuschreiben, so kann die Abklingungszeit auf Grund des in § 1 erwähnten Summensatzes, oder — was hier wieder auf dasselbe herauskommt — nach der klassischen Elektronentheorie berechnet werden. Die erwähnten Unterschiede unserer Auffassung gegenüber der von Milne dürften es rechtfertigen, mit dem Aufbau der Theorie hier nochmals ab ovo zu beginnen. Wir werden den Lichtdruck auf ein Ca^+-Atom zunächst nach der klassischen Elektronentheorie berechnen (§ 5) und dann dasselbe Ergebnis im Anschluß an Milne durch eine Quantenbetrachtung (§ 6) ableiten. Auf Grund dieses Resultates können wir dann die Druckverteilung in der Chromosphäre (§ 7) berechnen. Die erhaltenen Drucke werden sich von den aus Milnes Theorie berechneten erheblich unterscheiden, befinden sich dagegen in guter Übereinstimmung mit den im ersten Teil angenommenen und den von Milne selbst aus dem Verhalten der Ca^+-Linien im Sternspektrum erhaltenen Werten. Endlich ergibt unsere Theorie wenigstens eine qualitative Deutung für die von St. John und anderen untersuchten radialen Strömungen in der Sonnenatmosphäre (§ 7), die zunächst jeder Hydrodynamik zu widersprechen scheinen.

§ 5. Der selektive Lichtdruck nach der klassischen Elektronentheorie[1]. Der von Strahlung der Dichte ϱ_ν auf ein Atom ausgeübte Lichtdruck (in dyn) ist bekanntlich gleich der pro Sekunde zerstreuten Energie E geteilt durch $2c$ (c = Lichtgeschwindigkeit)[2]. Für das uns im folgenden besonders interessierende Verhältnis $\mu = \frac{\text{Lichtdruck}}{\text{Gravitation}}$ ergibt sich also

$$\mu = \frac{E}{2\,c\,m_H\,M\,G}, \tag{14}$$

wo

m_H = Masse des H-Atoms,
M = Atomgewicht des betreffenden Atoms,
G = $2{,}74 \cdot 10^4$ = Gravitationsbeschleunigung auf der Sonnenoberfläche.

[1] Diese Überlegungen rühren von W. Baade und W. Pauli, Naturwiss. **15**, 49, 1927 her. Vgl. jedoch die übernächste Anmerkung.

[2] Der Faktor 2 rührt daher, daß nur die zur Sonnenoberfläche senkrechte Komponente des Lichtdrucks wirkt. ($\overline{\cos\vartheta}$ über die Halbkugel = $^1/_2$.)

Für E ist der aus der klassischen Elektronentheorie folgende Wert[1]

$$E = \frac{\pi e^2}{m} \varrho_\nu \tag{15}$$

einzusetzen. Bezüglich der Strahlungsdichte ist zu beachten, daß ϱ_ν in unserem Fall nicht der für Hohlraumstrahlung gültige Wert μ_ν ist. Denn einerseits fehlt die aus dem oberen Halbraum einfallende Strahlung, andererseits ist die Strahlung in der Mitte einer Absorptionslinie um den Faktor $1/r$ (vgl. § 4) reduziert[2]. Es ist also

$$\varrho_\nu = \frac{1}{2r} \mu_\nu. \tag{16}$$

Rechnet man noch für den kontinuierlichen Hintergrund statt mit dem Planckschen mit dem einfacheren Wienschen Strahlungsgesetz (was bis ins Ultrarot eine gute Näherung liefert)

$$\mu_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{17}$$

so erhält man schließlich[3]

$$\mu = \frac{1}{r} \cdot \frac{2\pi^2 e^2 h \nu^3}{m m_H . M G . c^4} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{18}$$

wo also ν gleich der Resonanzfrequenz des betreffenden Atoms zu setzen ist.

§ 6. Der selektive Lichtdruck nach der Quantentheorie[4]. Nach der quantenmäßigen Auffassung ist unser Atom der zwei Zustände 1 (Grundzustand ^2S) und 2 (angeregter Zustand $^2P_{1,2}$) fähig. Der Lichtdruck auf ein Atom ist gleich der Zahl der Absorptionsprozesse $B_{1\to 2}\varrho_\nu$ ($B_{1\to 2}$ = Einsteinsche Wahrscheinlichkeit der Absorption $1 \longrightarrow 2$) mal dem dabei von dem Lichtquant $h\nu$ auf das Atom übertragenen Impuls $h\nu/c$.

---

[1] W. Baade und W. Pauli, l. c.

[2] Man überzeugt sich leicht, daß für den Lichtdruck nur ein sehr enges Frequenzintervall um den Schwerpunkt der Linie maßgebend ist, innerhalb dessen man ϱ_ν als konstant betrachten darf.

[3] Unsere Formel unterscheidet sich von der in vorstehend zitierter Arbeit angegebenen um einen Faktor $^1/_4$. (r wäre bei der l. c. ins Auge gefaßten Anwendung = 1 zu setzen.) Dieser Unterschied rührt daher, daß l. c. $\mu_\nu = \varrho_\nu$ gesetzt und der Faktor 2 im Nenner von (14) nicht berücksichtigt wurde. Verf. möchte dies zugleich im Namen der Herren W. Baade und W. Pauli berichtigen. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei den Kometen dürfte durch diesen Faktor $^1/_4$ nicht wesentlich gestört werden, da ja schon die effektiven Wellenlängen und die Beobachtungswerte von μ mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet sind.

[4] Die Betrachtungen dieses Paragraphen sind eine Erweiterung und Verschärfung der von E. A. Milne (l. c.) ausgeführten Rechnungen.

Wegen der über die Halbkugel gleichmäßigen Richtungsverteilung der auf das Atom zufliegenden Lichtquanten ist dieser Wert noch mit $^1/_2$ zu multiplizieren. Es ergibt sich also (wegen der Bezeichnungen vgl. § 5):

$$\mu = \frac{B_{1\to 2} \cdot h\nu \cdot \varrho_\nu}{2c \cdot m_H M G} . \tag{19}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $B_{1\to 2}$ kann nun ohne weiteres auf die von Ladenburg und Reiche eingeführte, den Übergang $1 \longrightarrow 2$ zugeordnete Oszillatorenstärke f (vgl. § 1) zurückgeführt werden. Diese ist aber durch den Summensatz von F. Reiche und W. Thomas[1] vollständig bestimmt und man erhält

$$B_{1\to 2} = \frac{\pi e^2}{mh\nu} . \tag{20}$$

Setzt man wieder

$$\varrho_\nu = \frac{1}{2r} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} , \tag{21}$$

so wird schließlich

$$\mu = \frac{2\pi^2 e^2 h\nu^3}{r \cdot m m_H M G c^4} e^{-\frac{h\nu}{kT}} . \tag{22}$$

Diese Formel stimmt, wie das nicht anders zu erwarten war, vollständig mit der aus der klassischen Theorie abgeleiteten überein.

§ 7. Die Druckverteilung in der Sonnenchromosphäre. Das im vorhergehenden ermittelte Verhältnis von Lichtdruck (unter dem wir, wie schon betont wurde, die auf ein Atom wirkende Kraft verstehen) zu Gravitation wenden wir nun an, um den in den verschiedenen Schichten der Chromosphäre herrschenden Druck und damit die Zahl der Atome pro Volumeinheit zu berechnen. Wir betrachten zu diesem Zweck die auf ein Volumelement von 1 cm² Querschnitt und 1 cm Höhe wirkenden Kräfte. Der (wie sich zeigen wird, außerordentlich niedrige) Gasdruck liefert die Kraft $-\frac{dp}{dx}$. Die Gravitation übt auf die in 1 cm³ enthaltenen N Atome die Kraft $Nm_H MG$ aus. Um den Strahlungsdruck in Rechnung zu stellen, müßte man diese Größe mit $1 - \mu$ multiplizieren. Dies genügt aber noch nicht. Wie wir schon eingangs betont haben, muß in der Chromosphäre Calcium nicht nur als Ca^+, sondern auch als Ca^{++} vorhanden sein. Wegen des Faktors $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ in (22) wirkt der Lichtdruck praktisch nur auf Ca^+ und so gut wie nicht auf Ca^{++}, da die Resonanz-

[1] F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925, bes. Gl. (15).

linien von Ca^+ bei 3950 Å, die von Ca^{++} dagegen bereits im Millikangebiet liegen.

Wir müssen also μ noch mit dem Verhältnis der Ca^+-Atome zur Gesamtzahl der Calciumatome multiplizieren. Für dieses Verhältnis ergibt die von H. N. Russell[1] verallgemeinerte Sahasche Formel den Ausdruck (dabei ist angenommen, daß die Zahl der neutralen Ca-Atome verschwindend klein ist):

$$\frac{(1-x)(2-x)}{x(3-x)} = \frac{K'}{p_{dyn}}, \tag{23}$$

wo die Konstante K' gegeben ist durch

$$\log_{10} K' = -\frac{5036\,I}{T} + 2{,}5 \log_{10} T - 0{,}494. \tag{24}$$

Dabei ist I die in Volt gemessene Ionisierungsspannung von Ca^+ (= 11,82 Volt), T die Temperatur der Sonne[2] (= 5740°); der Druck p ist in dyn/cm² zu messen.

Für $x \approx 1$ kann man statt (23) schreiben:

$$x = 1 - \frac{2K'}{p}. \tag{25}$$

Die vorstehenden Überlegungen liefern nun für den Druck p als Funktion von x die Differentialgleichung[3] (Gasdruckgradient = Gravitation weniger Lichtdruck auf Ca^+):

$$\frac{dp}{dx} = N m_H M G \left\{1 - \mu\left(1 - \frac{2K'}{p}\right)\right\}. \tag{26}$$

Für N kann man mit genügender Näherung entsprechend (10)

$$N = \frac{p}{2kT} \tag{27}$$

setzen und erhält also

$$\frac{dp}{dx} = \alpha p \left\{1 - \mu\left(1 - \frac{2K'}{p}\right)\right\}, \tag{28}$$

wo zur Abkürzung

$$\alpha = \frac{m_H M G}{2kT} \tag{29}$$

---

[1] H. N. Russell, Astrophys. Journ. **55**, 119, 1922. Von den statistischen Verfeinerungen der Theorie haben wir in Anbetracht der sonst gemachten Vernachlässigungen abgesehen.

[2] Möglicherweise wäre es richtiger, mit einem etwas niedrigeren Zahlenwert zu rechnen (vgl. eine entsprechende Anmerkung in § 3), doch entzieht sich die Größe dieser — quantitativ wohl nicht sehr wesentlichen — Korrektion einer genauen Berechnung.

[3] Die geschweifte Klammer entspricht der Größe β bei Eddington (l.c. Kap. VI).

gesetzt ist. Durch Integration erhält man:

$$\alpha(x - x_0) = \frac{1}{1-\mu} \ln \{p(1-\mu) + 2\mu K'\}. \quad (30)$$

Eine theoretische Bestimmung der Integrationskonstante x_0 und damit der Chromosphärenhöhe ist zurzeit leider noch nicht möglich. (Dies dürfte damit zusammenhängen, daß wir für die „Restintensität" in der Mitte der Ca^+-Linien noch keine quantitative Theorie geben konnten.)

Mit Hilfe unserer Formel (30) können wir nun die Druckverteilung in der Calciumchromosphäre berechnen. Nach § 4 ist in (22) $r = 11$ zu setzen. Das Atomgewicht M des Calciums ist $= 40$. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte erhält man zunächst

$$\mu = 1{,}64,$$

d. h. der Lichtdruck überwiegt die Gravitation beträchtlich. Aus (29) folgt:

$$\alpha = 1{,}15 \cdot 10^{-6}$$

und aus (24)

$$K' = 0{,}035.$$

Setzt man diese Konstanten in (30) ein und geht gleichzeitig zu dekadischen Logarithmen über, so wird

$$x - x_0 = -3{,}13 \cdot 10^6 \log (0{,}11 - 0{,}64\, p). \quad (31)$$

Man liest aus dieser Formel ohne weiteres ab, daß die Calciumchromosphäre bei $x - x_0 = 3 \cdot 10^6$ cm beginnt ($p = 0$). Mit wachsendem x nimmt p zunächst innerhalb einer Schicht von etwa 10 km Dicke verhältnismäßig rasch zu, um sich dem für die übrige Chromosphäre konstanten Grenzwert

$$p_0 = \frac{0{,}11}{0{,}64} = 0{,}17 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 17 \cdot 10^{-8}\,\text{atm} \quad (32)$$

zu nähern. (Vgl. die qualitative Fig. 3.)

Wir können also die Calciumchromosphäre näherungsweise als eine oben ziemlich scharf begrenzte Schicht mit einem Druck von $17 \cdot 10^{-8}$ atm auffassen. Dieser Druck stimmt mit dem in § 3 aus der Linienbreite ermittelten Wert von $5 \cdot 10^{-8}$ atm überraschend gut überein. Eine weitere Bestätigung findet die ermittelte Größenordnung durch die Bemerkung von R. H. Fowler und E. A. Milne[1], daß für die Berechnung der Veränderungen der Intensität der Ca^+-Linien in Abhängigkeit von der Temperatur der Sterne nicht der sonst für die umkehrende Schicht

[1] R. H. Fowler und E. A. Milne, Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **84**, 499, 1924; vgl. auch R. H. Fowler, ebenda **85**, 970, 1925.

anzusetzende Partialdruck der freien Elektronen $p = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ atm benutzt werden darf, sondern daß für diese Linien der viel niedrigere Wert von $p_e \approx 7{,}8 \cdot 10^{-8}$ atm entsprechend $p \approx 16 \cdot 10^{-8}$ atm anzusetzen ist.

Unsere Ergebnisse stehen dagegen in völligem Widerspruch zu denen der Theorie von Milne. Dies war nicht anders zu erwarten, da — wie wir gezeigt zu haben glauben — die Grundannahme der Milneschen Rechnungen physikalisch nicht berechtigt ist.

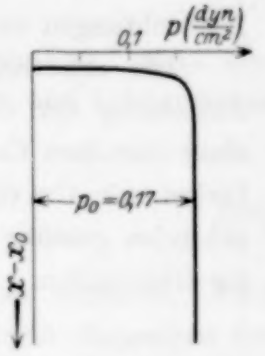


Fig. 3.

Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir noch kurz betrachten, was geschieht, wenn wir unserer Chromosphäre eine geringe Menge Natrium zusetzen.

Zunächst berechnen wir für ein Na-Atom das Verhältnis μ vom Lichtdruck zu Gravitation. Setzen wir in (18) bzw. (22) $M = 23$, r, dessen Wert leider nicht gemessen ist, schätzungsweise $= 10$ und für ν die Frequenz der Natrium-D-Linie (5893 Å), so wird $\mu = 7{,}5$. Man sollte also zunächst erwarten, daß alles Natrium von der Sonnenatmosphäre wegfliegt. Dies ist jedoch nicht der Fall, da bei einem mittleren Partialdruck der freien Elektronen von $3 \cdot 10^{-8}$ atm (Gesamtdruck $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ atm) das Verhältnis $\mathrm{Na} : (\mathrm{Na} + \mathrm{Na}^+) \approx 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ ist, so daß die Masse von $(\mathrm{Na} + \mathrm{Na}^+)$ durch den Lichtdruck nicht entfernt getragen wird und am Grunde der Chromosphäre liegen bleibt. Tatsächlich konnte auch Mitchell (l. c.) die D-Linien nur bis zu einer Höhe von 1000 km über der Photosphäre beobachten.

§ 8. Über Strömungen in der Sonnenchromosphäre. St. John[1] hat 1910 bemerkt, daß die H- und K-Linien des Sonnenspektrums kleine Dopplerverschiebungen zeigen, die sich durch die Annahme radialer Ströme ungezwungen deuten lassen. Er findet für K_2 (die helle Umkehrung der K-Linie) eine aufsteigende Bewegung von 1,97 km/sec, für K_3 (d. h. die dunkle zweite Umkehrung der K-Linie) aber eine absteigende der Geschwindigkeit 1,14 km/sec. Der Hauptmasse der Chromosphäre dürfte jedenfalls die Linie K_2 entsprechen, während K_3 erst in den allerhöchsten Schichten zustande kommt.

Gegen die von St. John vorgeschlagene Erklärung der beobachteten Linienverschiebungen erhebt sich zunächst ein schwerwiegender Einwand:

[1] St. John, Astrophys. Journ. **32**, 36, 1910.

Wenn es sich bei den beobachteten Erscheinungen um eine gewöhnliche Zirkulation im Sinne der Hydrodynamik handeln würde, so müßte dem aufsteigenden Strom im „Niveau der K_2-Linie" auch eine absteigende Strömung entsprechen. Da wegen der zu fordernden Kontinuität beide Ströme gleich stark sein müßten, so wäre der schließliche Effekt nur eine Verbreiterung, nicht aber eine Verschiebung der K_2-Linie. Man sieht also, daß die Auffassung von St. John in ihrer ursprünglichen Form den Beobachtungen nicht gerecht wird.

Die erforderlichen Abänderungen ergeben sich leicht aus unserer Auffassung der Chromosphäre. Betrachten wir einmal die Schicksale eines einzelnen Ca^+-Atoms! Dieses wird zunächst durch die Kraft von Lichtdruck-Gravitation nach außen getrieben, da — wie wir im vorhergehenden gesehen haben — der Lichtdruck $\mu = 1{,}64$ mal größer ist als die Gravitation. Unter der Kraft

$$(\mu - 1)\, m_H M G \tag{33}$$

wird das Atom nun mit wachsender Geschwindigkeit nach außen fliegen, bis es ionisiert wird. Da es dann vom Lichtdruck nicht mehr erfaßt werden kann, wird es als Ca^{++} (also unsichtbar, da die Ca^{++}-Linien meistens im Millikangebiet liegen) wieder herabsinken, bis es sich durch Einfangen eines Elektrons wieder zu Ca^+ ergänzt, worauf das Spiel von vorne beginnt. Daß die auf- und absteigenden Ströme sich gerade die Wage halten, wird durch unsere Gleichgewichtsforderung (26) garantiert.

Versuchen wir nun, die geschilderten Verhältnisse quantitativ zu fassen! Wird das Ca^+-Atom von der Kraft (33) die Strecke l nach außen getrieben, so erreicht es nach der bekannten Fallformel (das Atom „fällt" hier nur nach oben!) die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2\,(\mu - 1)\, G\, l}, \tag{34}$$

die „freie Weglänge" l des Ca^+-Atoms ist nun, wie wir gesehen haben, gleich der von einem Ca^{++}-Atom bis zur Einfangung eines Elektrons durchlaufenen Strecke. Diese wiederum ist bestimmt, durch den für das Einfangen eines Elektrons maßgebenden Wirkungsradius σ des Ca^{++}-Atoms. Eine quantenmechanische Berechnung dieser Größe ist zurzeit leider noch mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Wir begnügen uns daher mit einer korrespondenzmäßigen Abschätzungsformel von A. S. Eddington[1]. Nach dieser ist:

$$\sigma = \frac{e^2}{m c^2} \left\{ 4\pi Z^4 \frac{c^7}{V^7} \right\}^{1/5}. \tag{35}$$

[1] l. c. S. 225.

Dabei ist Z die effektive Kernladungszahl des betreffenden Atoms (in unserem Falle $Z = 2$), V die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons, für die wir den Mittelwert

$$V = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{36}$$

einsetzen können. Die Ausrechnung ergibt für $T = 5740^0$ den Wert

$$\sigma = 0{,}6 \cdot 10^{-8}\text{cm}. \tag{37}$$

Zum Vergleich sei angegeben, daß der Ionenradius von Ca^{++} etwa dieselbe Größe hat. Für die freie Weglänge l der Ca^{++} und infolgedessen auch der Ca^{+}-Atome gilt nun bekanntlich

$$l = \frac{1}{\pi\sigma^2 N}, \tag{38}$$

wo N die Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter bedeutet. Nach § 3 wird (da die Zahl der Elektronen ungefähr gleich derjenigen der Atome ist) $N = 3{,}2 \cdot 10^{10}$ und somit $l = 2{,}8 \cdot 10^5$ cm. Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Ca^{+}-Atome ist nun die Hälfte der erreichten Maximalgeschwindigkeit v (Gl. 34); man erhält schließlich

$$\bar{v} = 0{,}5\,\text{km/sec}.$$

Die Übereinstimmung mit dem von St. John gemessenen Wert von etwa 2 km/sec ist in Anbetracht unserer rohen Rechnung als befriedigend zu betrachten. Jedenfalls scheint es möglich zu sein, die bis jetzt ziemlich rätselhaften einseitigen Radialströmungen in der Sonnenatmosphäre im Sinne unserer Theorie zu deuten. Warum dagegen in den alleräußersten Sonnenschichten (dem „K_3-Niveau") die auswärts aufsteigende Bewegung in eine absteigende übergeht, können wir zurzeit noch nicht erklären.

Die vorstehenden Betrachtungen sind natürlich vor allem von Bedeutung, wenn es sich darum handelt, auf der Sonne kleinste Linienverschiebungen (Einsteineffekt!) zu messen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Geheimrat Professor A. Sommerfeld und Herrn Professor R. Emden für vielfache Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung.

Von **S. Aoyama, K. Kimura** und **Y. Nishina** in Kopenhagen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1927.)

Es werden K-Absorptionsmessungen für Ca, Cl und S in verschiedenen chemischen Verbindungen mitgeteilt. Die Absorptionsfrequenzen werden mit den Gitterenergien und, mittels energetischer Überlegungen, mit der chemischen Bindungsart in Zusammenhang gebracht.

Einleitung. Es ist aus weitgehenden Untersuchungen verschiedener Autoren [1], besonders Lindh, wohl bekannt, daß die Röntgenspektren sowohl in Absorption als in Emission einen Einfluß des chemischen und physikalischen Zustandes aufweisen, in dem der betreffende Stoff sich befindet. Einen ersten Versuch, das experimentelle Ergebnis theoretisch zu erklären, machte Wentzel [2], indem er, von der Kosselschen Vorstellung ausgehend, die Größenordnung der Verschiebung, welche die K-Absorptionskante des Chlors in Perchloraten gegen die des Chlors in Chloriden zeigt, abschätzte und einen in der richtigen Richtung liegenden, aber viel zu großen Wert erhielt. Daraus schließt er, daß sich die negativ geladenen Sauerstoffionen der Perchlorate nicht in viel größerer Entfernung vom Chloratomrumpf befinden, als die Valenzelektronen des Chlors in Chloriden. Zu einem ähnlichen Resultat kam Ray [3] durch eine grobe Abschätzung der äußeren Abschirmungswirkung der M-Elektronen im Schwefelatom: „Wenn sich auch die Vorstellung, das Schwefelatom im Sulfat als ein sechsfach ionisiertes, positiv geladenes Ion anzusehen, manchmal zweckmäßig erweist, muß man doch beachten, daß die Rückwirkung der in die Sauerstoffatome übergegangenen Elektronen auf die K-Elektronen des Schwefelatoms ener-

[1] Absorptionsspektren: J. Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920; C. R. **171**, 624, 1920. A. E. Lindh, C. R. **172**, 1175, 1921; ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921; C. R. **175**, 25, 1922; Dissertation Lund 1923, im folgenden als (l. c.) zitiert; Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925. D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924. K. Chamberlain, Nature **114**, 500, 1924; Phys. Rev. **26**, 525, 1925. O. Stelling, ZS. f. anorg. Chem. **131**, 48, 1923; ZS. f. phys. Chem. **117**, 161—208, 1925; Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 650, 1927.

Emissionsspektren: A. E. Lindh und O. Lundquist, Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924; ebenda S. 1, Nr. 34; ebenda Nr. 35. B. B. Ray, Phil. Mag. **49**, 168, 1925 und **50**, 505, 1925; E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925; **38**, 215, 1926.

[2] G. Wentzel, Naturwiss. **10**, 464, 1922.

[3] B. B. Ray, Phil. Mag. **50**, 505, 1925.

getisch von derselben Größenordnung ist wie die der äußersten M-Elektronen im neutralen Schwefelatom."

Coster[1] kam zuerst auf den Gedanken, die Verschiebungen der Röntgenabsorptionskante in Zusammenhang zu bringen mit der Deformation der äußersten Elektronenhüllen der in den betreffenden chemischen Verbindungen befindlichen Atome. Dann hat Stelling[2], indem er die beiden Annahmen von Wentzel und Ray einerseits und von Coster andererseits vereinte, durch eine eingehende Untersuchung an Hand des reichen experimentellen Materials sowohl von Lindh als auch von ihm selbst einen deutlichen Parallelismus zwischen der Härte der Absorptionskanten und der Deformation der in Frage stehenden Ionen weitgehend gezeigt. Dabei ist sein wesentlicher Punkt folgender: „Je größer die Deformation der negativen Ionen ist, desto härter wird die entsprechende Absorptionskante; die entgegengesetzte Einwirkung zeigt die Deformation der positiven Ionen."

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen der K-Absorptionsspektren einiger Elemente in verschiedenen chemischen Verbindungen mitgeteilt. Dann wird gezeigt, daß die Gitterenergie u_1 und die gleich zu erwähnende Energie u_2 für die Verschiebung der Absorptionskanten eine maßgebende Rolle spielen, während die existierende Deformation, die schwer zu berechnen ist, wenigstens in unserem Falle des Ionengitters, nur eine sekundäre Bedeutung hat. Dabei ist u_2 die Energie, die aufgewendet werden muß, um die durch Entfernung eines K-Elektrons aus einem der Ionen verursachten Veränderungen sowohl des Gitterabstandes als der Elektronenhülle der benachbarten Ionen wieder rückgängig zu machen. Erwähnenswert ist, daß sowohl u_1 als auch u_2 sich in derselben Richtung mit Gitterabstand, Ionenladung, Ionengröße usw. verändern wie die symmetrische Deformation in den Gittern; hierdurch wird das Stellingsche Resultat verständlich.

§ 1. Die Messungen. Es wurden bei den Versuchen zwei mit Metallröntgenröhren versehene Siegbahnsche Vakuumspektrographen benutzt, deren Radien (Abstand Drehachse—Spalt) 125,9 mm bzw. 123,4 mm betrugen. Die Breite der mit einer Goldschlägerhaut bedeckten Spalte betrug 0,1 mm. Als Hochspannungsquelle diente ein Transformator, dessen Primärkreis durch Wechselstrom von 220 Volt und 50 Perioden gespeist, und dessen Sekundärstrom durch ein Glühkathodenrohr gleichgerichtet wurde.

[1] D. Coster, l. c.
[2] O. Stelling, l. c.

Zur Herstellung der Absorptionsschichten, die im Spektrographen zwischen dem Spalt und dem Kristall angebracht waren, wurde die in einem Mörser fein pulverisierte Substanz in dünnes, schwarzes Seidenpapier eingerieben. Die Schichtdicke betrug einige mg/cm^2.

Um ein kräftiges kontinuierliches Spektrum zu erhalten, wurde eine Wolframantikathode benutzt. Die angelegte effektive Spannung war etwa zweimal so hoch wie die kritische Anregungsspannung der betreffenden Absorptionskante. Die benutzten Stromstärken variierten zwischen 15 und 40 mA, die entsprechenden Expositionszeiten zwischen 3 und 6 Stunden. Während der Exposition wurde der Kristall um einen Winkel von etwa 0,5° zu beiden Seiten der betreffenden Absorptionskante gleichmäßig hin und her gedreht. Nach der Absorptionsaufnahme wurde die Platte für Referenzemissionslinien, mindestens eine auf jeder Seite der betreffenden Absorptionslinie, exponiert.

Als Gitter wurde für Ca ein Steinsalzkristall in erster Ordnung und für Cl und S Zucker in dritter Ordnung verwendet. Für Ca-Absorption des Kalkspats diente der Kalkspatkristall selbst sowohl als Gitter wie auch als Absorptionsschicht.

Bekanntlich ist das Röntgenabsorptionsspektrum nicht einfach, sondern weist eine Feinstruktur [1] auf. Besonders beachtenswert ist, daß man mit geeigneter Schichtdicke statt Kanten immer weiße Linien erhält, manchmal zwei oder mehr aufeinanderfolgend. Daß man oft nur eine Absorptionskante beobachtet, liegt unserer Meinung nach daran, daß wegen der von der benutzten allzu dicken Absorptionsschicht herrührenden, sehr starken Absorption auf der kurzwelligen Seite der weißen Linie sich diese in dem schwachen kontrastlosen Hintergrund verbirgt. Wir sind deshalb der Ansicht, daß die Röntgenabsorptionsspektren statt mit einer Kante mit einer weißen Linie beginnen, die einem Elementarakt zugeschrieben werden muß, welcher dem die optische Linienabsorption begleitenden ganz ähnlich ist. Von dieser weißen Linie ab nach der kurzwelligen Seite hin erstreckt sich die kontinuierliche Absorption, auf deren Hintergrund manchmal weitere weiße Linien wahrzunehmen sind.

Diesem Gesichtspunkt gemäß maßen wir, genau wie es beim optischen Spektrum geschieht, nicht die langwelligste Kante, sondern die Mitte der weißen Absorptionslinie. Die Absorptionslinienbreite, die sich auf der

[1] Vgl. W. Stenström, Dissertation Lund 1919. G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920. H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920. A. E. Lindh, l. c. Y. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925. G. A. Lindsay und G. D. van Dyke, Phys. Rev. **28**, 613, 1926.

Platte oft breiter als die Spaltweite zeigt, ist nicht immer gleich für dasselbe Element in verschiedenen chemischen Verbindungen, und es kommt manchmal vor, daß die Linienmitte dieselbe Wellenlänge hat, obgleich die Kantenwellenlängen sich unterscheiden. Ferner hat das eben beschriebene Verfahren den Vorteil, daß die so erhaltenen Wellenlängen stets unabhängig von der benutzten Spaltweite sind und daher keine Korrektur für diese benötigen.

Tabelle 1. Referenzlinien: Sc K_{α_1}, Ca K_{β_1} und Cu K_{α_1} zweiter Ordnung.

Platte Nr.	Substanz	K_1		K_2	
		λ in X.E.	ν/R	λ in X.E.	ν/R
12	$CaCO_3$ Kalkspat	3057,7	298,02	3047,5	299,02
16 A	$CaCO_3$ Synthetisch (Niederschlag)	3057,7	298,02	vorhanden	
35	$CaCO_3$ Aragonit	3057,4	298,06	nicht wahrnehmbar	
20 B	$CaCO_3$ Muschelschale .	3057,2	298,08	vorhanden	
22 A	$(CaMg)CO_3$ Dolomit . .	3056,5	298,14	„	
23 A	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Gips . .	3055,9	298,20	nicht wahrnehmbar	
22 B	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Synthetisch	3056,0	298,19	„	„
23 B	$CaSO_4$ Anhydrid . . .	3056,5	298,14	„	„
24 B	CaO	3057,3	298,06	?	
33	CaF_2	3056,3	298,16	vorhanden	
18 B	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	3057,6	298,04	nicht wahrnehmbar	
19 A	CaS	3057,9	298,00	vorhanden	
20 A	$Ca(COO)_2H_2O$	3057,1	298,08	nicht wahrnehmbar	
25	$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$	3055,4	298,25	?	
27	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	3055,6	298,23	?	

Tabelle 2.
Referenzlinien: Ag L_{α_1} dritter Ordnung und W M_β zweiter Ordnung.

Platte Nr.	Substanz	K_1			K_2	
		λ in X.E.	ν/R	w in mm	λ in X.E.	ν/R
30	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$.	—	—	—	4382,8	207,92
37	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	4390,5	207,55	0,10	4382,3	207,94
28	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	4390,9	207,54	0,10	4382,0	207,96
40	$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	—	—	—	4382,8	207,92
42	K_2PtCl_6	4388,2	207,66	0,10	4378	208,15
43	K_2PtCl_4	4387,6	207,69	0,10	4376	208,2
38	$NH.CO.CH_3$ $Cl_3CCO_2NH_2$ . .	4384,7	207,83	0,13	4376,3	208,23
39		4384,9	207,82	0,19	4373	208,4
66	$C_7H_7SO_2Cl$ . . .	4387,7	207,69	0,13	4377,8	208,16

Tabelle 3. Referenzlinien: Bi M_β dritter Ordnung und Pb M_β dritter Ordnung.

Platte Nr.	Substanz	K_1				K_2				K_3			
		λ in X-E.	ν/R	w in mm	I	λ in X-E.	ν/R	w in mm	I	λ in X-E.	ν/R	w in mm	I
70	$(C_7H_7)_2S_3O_4$	—	—	—	—	4995,4	182,42	0,10	*b*	4988,2	182,68	0,2	*a*
71	$(C_7H_7)_2S_3O_4$	5005,6	182,05	0,20	*b*	4996,0	182,40	0,14	*b*	4988,3	182,68	0,2	*a*
76	$(C_7H_7)_2S_4O_4$	5004,7	182,08	0,17	*a*	4995,9	182,40	0,14	*b*	4989,3	182,64	0,2	*b*
53—54	$(C_7H_7)_2S_6O_4$	5004,3	182,10	0,20	*a*	4995,5	182,42	0,12	*c*	4988,4	182,68	0,35	*b*
55	$(C_7H_7)_2S_6O_4$	5003,3	182,13	0,27	*a*	4994,9	182,44	0,12	*c*	4985,2	182,80	0,35	*a*
73	$C_7H_7SO_2Cl$	—	—	—	—	4995,4	182,42	0,15	*b*	4987,4	182,71	0,23	*a*
72	$C_7H_7SO_2H$	—	—	—	—	4995,4	182,42	0,43	*a*	4986,5	182,75	0,3	*b*
75	$C_7H_7S_2O_2Na \cdot 2H_2O$	5006,3	182,02	0,1	*c*	4996,8	182,37	0,2	*a*	4991,3	182,57	0,3	*a*

Die Ausmessung der Platte wurde mit einem Zeiss-Komparator ausgeführt. Der maximale Messungsfehler ist durchschnittlich etwa 0,5 X-E. Für die scharfen Absorptionslinien von Cl und S ist der maximale Fehler halb so groß. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen gegeben. Die Bezeichnung w in der Tabelle 2 und 3 bezieht sich auf die Breite der Linien auf der Platte, und I in der Tabelle 3 auf die Intensität der Linien, wobei *a* am stärksten ist.

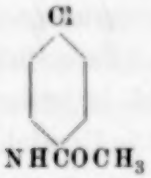
1. Calcium. Für einige Ca-Verbindungen, z. B. Kalkspat, $CaCO_3$-Niederschlag, CaS usw., zeigen die Platten zwei Absorptionslinien K_1, K_2. Die kurzwellige Linie K_2 ist viel schwächer und diffuser als K_1 und konnte nicht mit Sicherheit gemessen werden. Für andere Verbindungen, z. B. Aragonit, konnte man K_2 nicht finden, obgleich die Aufnahmen mit verschiedenen Absorptionsschichtdicken gemacht wurden. Lindsay und Van Dyke[1] haben vier Absorptionslinien des Calciums in Kalkspat- und Fluoritkristallen gefunden. Bei unseren Aufnahmen fielen die dritte und vierte Linie mit der Sc-Referenzlinie zusammen und konnten nicht gemessen werden. Unsere Messungen stimmen mit denen dieser Autoren überein, wenn man die Linienbreite von 0,29 mm entsprechend 6,0 X-E. berücksichtigt.

Bemerkenswert ist, daß Kalkspat zwei Linien K_1 und K_2 gibt, Aragonit dagegen nur eine. Der synthetische $CaCO_3$-Niederschlag zeigt zwei Linien,

[1] l. c.

woraus man schließen kann, daß er Kalkspat enthält, wenn es keine andere allotrope Modifikation des $CaCO_3$ gibt, die zwei Linien ergibt. Man kann aber daraus nicht entscheiden, ob es sich um ein Kalkspat-Aragonitgemisch handelt. Dasselbe gilt auch für Muschelschale, für die man auch nur sagen kann, daß sie Kalkspat in beträchtlicher Menge enthält, und nicht ausschließlich aus Aragonit besteht, wie es manchmal angenommen wird.

2. Chlor. Was die komplexen Co-Verbindungen anbelangt, hatten wir schon vor dem Erscheinen der Stellingschen Arbeit[1] Messungen angestellt. Obwohl unsere Resultate, wenn man die Absorptionslinienbreite berücksichtigt, mit Stelling übereinstimmen und zumal weniger vollständig sind, teilen wir sie doch mit, weil sie eine unabhängige Bestätigung seiner wichtigen Befunde liefern. Die langwelligste Absorption bildet eine typische scharfe Linie, wie auch von Stelling betont wird. Dasselbe zeigt die Absorption der Pt-Komplexe, die jedoch kürzere Wellenlänge sowohl für K_1 als auch für K_2 haben. Die K_1-Linie der organischen Verbindungen



, $Cl_3CCO_2NH_2$ und $C_7H_7SO_2Cl$

ist etwas breiter als die der komplexen Verbindungen.

3. Schwefel. Aus den Messungen kann man schließen, daß die Absorptionslinie K_1 von zweiwertigem Schwefel herrührt und eine regelmäßige Änderung in Wellenlänge und Intensität mit der Anzahl dieser Schwefelatome in einer Molekel zeigt. Die Wellenlänge unterscheidet sich nicht sehr von der der Sulfide. Die Linien K_2 und K_3 gehören zu höherwertigem Schwefel. Auf den Zusammenhang mit der chemischen Strukturformel wird von J. A. Christiansen an anderer Stelle eingegangen.

§ 2. Theoretische Schlußfolgerungen. 1. Die Abschirmung. Bekanntlich üben die äußeren Elektronen[2] eine lockernde Wirkung auf die inneren Elektronen aus. Nunmehr wollen wir diesen Einfluß ab-

[1] O. Stelling, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 650, 1927.

[2] Nach der Auffassung der Quantenmechanik gibt es wohl, streng genommen, keinen eigentlichen Unterschied zwischen äußeren und inneren Elektronen, indem die Elektronen der verschiedenen Gruppen fortwährend ihre Plätze vertauschen. Bei unserer Überlegung bedarf es aber keiner Änderung der alten Auffassung, und makroskopisch kann man wie früher von äußeren oder inneren Elektronen sprechen.

schätzen. Er besteht aus zwei Teilen, der äußeren und der inneren Abschirmung[1]. In unserem Falle des Chlors, Schwefels usw. handelt es sich um den Einfluß der äußersten M-Elektronen auf die Bindung der innersten K-Elektronen; folglich haben wir in unseren Überlegungen die innere Abschirmung als sehr klein gegen die äußere immer vernachlässigt. Die äußeren Abschirmungszahlen der äußersten Elektronen kann man leicht angeben, wenn man die nötigen Ionisierungsspannungen und Elektronenaffinitäten genau genug kennt. Als ein Beispiel wollen wir die äußere Abschirmungswirkung der drei M-Elektronen auf die K-Absorption des Chlors abschätzen. Hierzu gebrauchen wir den folgenden gedachten Kreisprozeß: Beginnen wir links oben, so haben wir ein neutrales Cl-Atom.

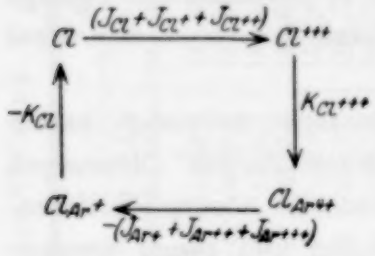


Fig. 1.

1. Man entreißt dem Atom unter Aufwendung der Ionisierungsarbeiten $J_{Cl}+J_{Cl^+}+J_{Cl^{++}}$ drei äußere M-Elektronen nacheinander.

2. Man entfernt unter Aufwendung der K-Erregungsenergie $K_{Cl^{+++}}$ des dreifach ionisierten Chloratoms ein K-Elektron. Dann bekommt man ein vierfach geladenes Ion, dessen äußeres Kraftfeld in erster Näherung gleich dem des vierfach ionisierten Argonatoms ist. Die Bezeichnung $Cl_{Ar^{++}}$ soll hierauf hindeuten.

3. Man lagert an die äußerste M-Schale drei Elektronen an, wobei die Energie $J_{Ar^+}+J_{Ar^{++}}+J_{Ar^{+++}}$, die Summe der zweiten, dritten und vierten Ionisierungsarbeiten frei wird.

4. Man führt das Atom Cl_{Ar^+} unter Wiedervereinigung eines fehlenden K-Elektrons und Freiwerden der K-Erregungsenergie K_{Cl} des neutralen Chloratoms in das Cl-Atom über.

Dann ergibt sich als die Abschirmungszahl der drei M-Elektronen

$$K_{Cl^{+++}} - K_{Cl} = J_{Cl} + J_{Cl^+} + J_{Cl^{++}} - (J_{Ar^+} + J_{Ar^{++}} + J_{Ar^{+++}}), \quad (1)$$

die dem Unterschied der K-Absorptionsfrequenzen für das dreifach ionisierte und das neutrale Chloratom entsprechen würde.

Nach diesem Verfahren haben wir die Differenzen $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{frei}$ zwischen dem neutralen freien Atom und den verschieden geladenen freien Ionen für mehrere Elemente berechnet und in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die dabei benutzten Ionisierungsarbeiten und Elektronenaffinitäten sind

[1] Vgl. N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1922.

Tabelle 4.

	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{frei}}$	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{verbunden}}$	$\varrho \cdot 10^8$ cm
Si^{4+}	4,65	0,47 $[R_2^+Si^{4+}O_3 - Si$ [1]]	—
P^{3+}	3,15	0,39 $[R_3^+P^{3+}O_3 - P$ [2]]	—
P^{5+}	6,33	0,64 $[R_3^+P^{5+}O_4 - P$ [2]]	—
S^{4+}	4,41	$-0,1$ [5] $[R_2^+S^{4+}O_3 - S$ [3]]	0,94
S^{6+}	7,76	0,19 $[R_2^+S^{6+}O_4 - S$ [3]]	0,84
S^{--}	$-0,818$	—	—
Cl^{5+}	8,22*	0 $[R^+Cl^{5+}O_3 - Cl$ [4]]	0,64
Cl^{7+}	12,33*	0,3 $[R^+Cl^{7+}O_4 - Cl$ [4]]	0,61
Cl^-	$-0,861$	—	—
K^+	0,553	—	—

aus der folgenden Literatur genommen und in der Tabelle 5 zusammengestellt [5]. Die mit (*) versehenen Werte sind durch Extrapolationen ermittelt und folglich sehr unsicher. Sie sollen nur als eine Angabe der Größenordnung angesehen werden. Zum Vergleich wurden in der nächsten Spalte die experimentell beobachteten Differenzen $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{verbunden}}$ zwischen den neutralen, freien Atomen (ermittelt wie unten) und den chemisch gebundenen, deren Valenzwertigkeiten gleich den in der ersten Spalte gegebenen Ionenladungszahlen sind, angegeben. Für Si und P haben wir keine Werte für den neutralen freien atomaren Zustand. Deshalb sind stattdessen die beobachteten Werte für den festen Zustand benutzt. Wie man sieht, sind die beobachteten Werte $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{verbunden}}$ sehr klein gegen die berechneten Werte $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{frei}}$ für den freien Zustand, sogar negativ für S^{4+}; allerdings ist der Wert für freien S nicht sehr sicher. Jedenfalls müssen wir mit Ray schließen, daß, wenn man die Kosselsche Vorstellung zugrunde legt, die Rückwirkung der Sauerstoffionen auf die *K*-Elektronen des Si-, P-, S- oder Cl-Ions energetisch dieselbe Größenordnung wie die der äußersten *M*-Elektronen im neutralen Si-, P-, S-

[1] Metallisches Si.

[2] Mittelwert für weißen und schwarzen P.

[3] Berechnet aus Sulfiden, siehe unten.

[4] Berechnet aus Chloriden, siehe unten.

[5] Nach der neuen Stellingschen Arbeit gehört der Schwefel in $R_2^+SO_3$ nicht zur vierwertigen Gruppe und sein Mittelwert für vierwertigen S (Stelling, Diss. Lund 1927, Tabelle 12, S. 55) ergibt

$$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{verbunden}} = -0,3 \quad \text{und} \quad \varrho \cdot 10^8 = 0,90.$$

Tabelle 5. Ionisierungsspannungen in ν/R.

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I . . .	0,378 [1]	0,552 [2]	0,439 [3]	0,586 [4]	0,761 [5]	0,761 [6]	0,677 [6]	1,137 [7]
II . . .	—	1,105 [1]	1,340 [2]	1,199 [3]	1,50 [8]	1,61*	1,352 [6]	2,510 [9]
III . . .	—	—	2,090 [10]	2,337 [11]	2,21 [3]	2,51*	2,66*	3,30*
IV . . .	—	—	—	3,319 [11]	3,64*	3,47 [3]	3,85*	4,09*
V . . .	—	—	—	—	4,78 [12]	5,12*	4,89*	5,12*
VI . . .	—	—	—	—	—	6,48 [12]	6,86*	6,62*
VII . . .	—	—	—	—	—	—	8,30*	8,84*
VIII . . .	—	—	—	—	—	—	—	10,42*

Elektronenaffinität in ν/R.

Cl^-	S^{--}
0,276 [13]	0,135 [14]

oder Cl-Atom hat. Wenn man annimmt, daß diese kompensierende Rückwirkung aus einer einfachen elektrostatischen Wirkung der punktförmig gedachten O^{--}-Ionen auf die betreffenden Ionen besteht, und daß die K-Elektronen eine Bahn haben, deren Größe sehr klein gegen die Abstände zwischen den Zentren des O-Ions und des Si-, P-, S- oder Cl-Ions ist, dann kann man aus den Differenzen $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{frei}} - \Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{verbunden}}$ die Abstände ϱ zwischen den Zentren O–Si, O–P, O–S oder O–Cl berechnen, die in der letzten Spalte der Tabelle angegeben sind. Bei Si und P haben wir jedoch auf eine Berechnung von ϱ verzichtet, da, wie gesagt, die Absorptionsfrequenzen für die neutralen Atome sich auf den festen Zustand beziehen. Nun wissen wir aus den kristallographischen Untersuchungen,

---

[1] F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922.
[2] H. N. Russell, Nature **113**, 163, 1924.
[3] R. A. Millikan und I. S. Bowen, Phys. Rev. **25**, 600, 1925.
[4] J. C. Mc Lennan und W. W. Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada **18**, 1, 1924.
[5] O. S. Duffendack und H. Huthsteiner, Phys. Rev. **25**, 501, 1925.
[6] J. J. Hopfield, ebenda **26**, 282, 1925.
[7] Siehe J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 162.
[8] Vgl. I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 510, 1927.
[9] Siehe J. Franck und P. Jordan, l. c. S. 163.
[10] F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 1923.
[11] A. Fowler, Phil. Trans. (A) **225**, 1, 1925.
[12] I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **25**, 295, 1925.
[13] M. Born, Encyklop. d. math. Wiss., Bd. V_{25}, S. 747.
[14] M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.

daß ϱ etwa $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm ist, also ungefähr doppelt so groß wie die in der Tabelle gegebenen Werte. Daraus können wir schließen, daß Si, P, S und Cl in ihren Sauerstoffsäureresten, nämlich in $R_2^+Si^{4+}O_3$, $R_2^+P^{3+}O_3$, $R_3^+P^{5+}O_4$, $R_2^+S^{4+}O_3$, $R_2^+S^{6+}O_4$, $R^+Cl^{5+}O_3$ und $R^+Cl^{7+}O_4$ nicht mehrfach ionisierte einfache Ionen, sondern zusammen mit den Sauerstoffionen eine verwickelte nichtpolare Struktur bilden, wie es von verschiedenen Seiten nahegelegt worden ist[1]. Besonders wurde durch Untersuchung der Molrefraktion die weitgehende Deformation der Sauerstoffionen von Fajans und Joos[2] erkannt. Zur Deutung der Tatsache schlagen sie vor, daß diese Art homöopolarer Verbindungen „als extremer Fall der Deformation des Anions (O^{--}) begleitet von einer ausgesprochenen Verfestigung seiner Elektronenhülle" aufgefaßt werden muß. Übereinstimmend mit dieser Ansicht, daß das Chlor dabei jedenfalls als ein mehrfach ionisiertes, stark deformierendes Kation auftritt, findet man in $R^+Cl^{7+}O_4$ eine wesentliche härtere K_{Cl}-Absorptionskante als in $R^+Cl^{5+}O_3$. Dasselbe Verhältnis trifft man auch bei S in $R_2^+S^{6+}O_4$ und $R_2^+S^{4+}O_3$.

Dagegen ist, wie unten gezeigt wird, das Verhältnis etwas anders bei solchen nichtpolaren Verbindungen wie Cl_2 oder S-Kristall, die viel weichere Absorptionskanten haben als neutrales atomares Cl oder S. Hier handelt es sich von Anfang an nicht um Ionen, sondern um neutrale Gebilde.

Nach dieser Ansicht muß man erwarten, daß die K-Absorptionskante des Sauerstoffs in den erwähnten Sauerstoffsäuresalzen ungefähr gleich oder etwas weicher ist als die des neutralen freien O-Atoms, aber viel härter als die des freien O^{--}-Ions.

Wie oben erwähnt, hat das Röntgenabsorptionsspektrum eine Feinstruktur, die öfters aus mehreren weißen Absorptionslinien besteht. Eine Deutung ist von verschiedenen Autoren versucht worden[3]. Nach Coster und van der Tuuk scheint es ausgeschlossen, die gleichzeitige Entfernung zweier oder mehrerer Elektronen als ihre Erklärung anzusehen. Vielmehr hat man die verschiedenen Absorptionsprozesse des betreffenden

---

[1] G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Amer. Chem. Soc. Monogr. Series 1923; H. Remy, ZS. f. anorgan. Chem. **116**, 255, 1921; C. A. Knorr, ebenda **129**, 109, 1923; T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. **18**, 285, 1923.

[2] K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**. 1, 1924.

[3] Vgl. W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges **18**, 339, 1916; D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924; G. Wentzel, Sommerfelds Buch, 4. Aufl., S. 326; D. Coster und J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926; G. A. Lindsay und G. D. van Dyke, l. c.

einzigen Elektrons als die Ursache anzunehmen. Diese Prozesse haben viel zu tun nicht nur mit der Molekularverbindungsart, sondern auch mit der Kristallstruktur, wie es oben bei Kalkspat und Aragonit gezeigt worden ist. Der Absorptionsprozeß des Chlors bei komplexen Co-Verbindungen scheint ganz anders zu sein, als der bei Chloriden, wie man es leicht aus den Absorptionsspektren sehen kann. Aber bis jetzt ist es nicht gelungen, die verschiedenen Absorptionslinien mit einzelnen Absorptionsprozessen in direkte Beziehung zu bringen. Folglich ist es noch nicht in allen Fällen möglich, den Einfluß des physikalischen und chemischen Zustandes auf die Bindung des *K*-Elektrons quantitativ zu finden. Wegen dieses Sachverhalts haben wir angenommen, daß die langwelligste Absorptionslinie für ein Element in allen seinen Verbindungen dieselbe Art von Quantenprozessen darstellt, und in der folgenden Erörterung haben wir nur diese Hauptlinien zum Vergleich herangezogen. Diese Annahme muß wenigstens bei Substanzen in gleichartigen Verbindungen und Kristallstrukturen zutreffen.

Es muß auch erwähnt werden, daß trotz unserer mangelhaften Kenntnis der Ursache der verschiedenen Typen von Absorptionsspektren dennoch ihr Aussehen vielleicht empirisch als ein Mittel für die Bestimmung der chemischen Bindungsart in verschiedenen Verbindungen benutzt werden kann. So werden wir unten schließen, daß die Bindungsart des Cl in $CrCl_3$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ zu demselben Typ wie die des Cl in komplexen Co-Verbindungen gehört.

Tabelle 6.

Substanz	λ in X-E.	ν/R	Substanz	λ in X-E.	ν/R
Cl_2 * K_1	4395,3	$207{,}32_8$	$SrCl_2$	4383,9	$207{,}86_7$
Cl_2 * K_2	4383,1	$207{,}90_5$	$SrCl_2 + 6$ aq.	4386,6	$207{,}73_9$
HCl *	4386,8	$207{,}73_0$	$BaCl_2$	4383,9	$207{,}86_7$
LiCl	4383,8	$207{,}87_2$	$BaCl_2 + 2$ aq.	4387,2	$207{,}71_1$
NaCl	4384,0	$207{,}86_3$	$NiCl_2$	4383,9	$207{,}86_7$
KCl	4385,1	$207{,}81_1$	$NiCl_2 + 6$ aq.	4386,3	$207{,}75_4$
RbCl	4385,2	$207{,}80_6$	$MnCl_2$	4385,4	$207{,}79_6$
CsCl	4384,9	$207{,}82_0$	$MnCl_2 + 4$ aq.	4388,0	$207{,}67_3$
AgCl	4386,1	$207{,}76_3$	$FeCl_2$	4382,8	$207{,}92_0$
CuCl	4384,1	$207{,}85_8$	$FeCl_2 + 4$ aq.	4387,0	$207{,}72_0$
$(NH_4)Cl$	4385,6	$207{,}78_7$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	4385,6	$207{,}78_7$
$MgCl_2$	4382,6	$207{,}92_9$	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	4386,4	$207{,}74_9$
$MgCl_2 + 6$ aq.	4386,4	$207{,}80_6$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	4384,2	$207{,}85_3$
$CaCl_2$	4384,1	$207{,}85_8$	R^+ClO_3	4376,8	$208{,}20_4$
$CaCl_2 + 6$ aq.	4386,4	$207{,}74_9$	R^+ClO_4	4370,7	$208{,}49_5$

* Lindhs Messungen mit der Korrektion von + 1,5 X-E.

2. Einfluß der Gitterenergie. Chlor. Aus den Messungen der K-Absorptionsfrequenzen von Cl in verschiedenen Verbindungen von Lindh[1] und Stelling[2] wurden diejenigen, die uns im folgenden interessieren, in der Tabelle 6 zusammengestellt. Dabei muß man beachten, daß die Lindhschen Wellenlängen sich systematisch um etwa 1,5 X-E. im Mittel kürzer als die Stellingschen erweisen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, haben wir deshalb diese Korrektion an der Lindhschen Wellenlänge vorgenommen und in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Nunmehr versuchen wir unter Heranziehung der Gitterenergie die K-Absorption des freien Cl^--Ions zu erhalten. Nach Born kann man die Gitterenergie auf zwei Weisen finden:

1. Aus der Bornschen Formel[3].
2. Mittels eines Kreisprozesses aus thermochemischen Konstanten[4].

Außer durch den Abstoßungsexponenten, der experimentell bestimmt wird und zur Gitterenergie im allgemeinen nur ein kleines Korrektionsglied liefert, nimmt die Bornsche Formel keine Rücksicht auf die Energie der allseitigen Deformation der Ionen. Nach der zweiten Methode wird die Deformationsenergie von selbst mit einbegriffen. Nun wissen wir, daß die beiden Verfahren übereinstimmende Werte ergeben. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Deformationsenergie im ungestörten Zustand des Kristallgitters wenigstens in unserem Falle klein gegen die Gitterenergie ist. Born und Heisenberg[5]) haben auch die Energie berechnet, die beim Verdampfen der Moleküle aus dem Gitter der Alkalihalogenide infolge der eintretenden einseitigen Deformation der Ionen frei wird. Diese Energie macht nur 5 bis 10 %[6] der Gitterenergie aus. Das zeigt ebenfalls, daß sowohl die Deformationsenergie im Gitter selbst als ihre Veränderung beim Herausheben der Ionen aus dem Gitter wenigstens in unserem Falle klein gegen die Gitterenergie ist.

Um nun die Ursache der Verschiebung der Absorptionsfrequenzen bei Chloriden zu erklären, führen wir den folgenden Kreisprozeß aus, der in der Fig. 2 dargestellt ist. Dabei nehmen wir als ein Beispiel festes NaCl:

1. Man entfernt aus dem Cl^--Ion im Gitter unter Aufwendung der K-Anregungsenergie K_{NaCl} ein K-Elektron. Dabei nehmen wir an,

[1] A. E. Lindh, l. c.
[2] O. Stelling, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 650, 1927; Diss. Lund 1927.
[3] M. Born, Encyklop. d. math. Wiss., Bd. V_{25}, S. 746.
[4] Derselbe, ebenda S. 748.
[5] M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
[6] K. Fajans, ZS. f. Kristallogr. **61**, 44, 1924.

daß das entfernte Elektron so weit vom betrachteten Gitterpunkt weggebracht wird, daß es keine Kraft darauf ausübt. Das resultierende äußere Feld des Cl^--Ions ist in erster Näherung gleich dem des neutralen Argonatoms, worauf die Bezeichnung Cl_{Ar} hindeutet. Hierdurch wird sich der Gitterabstand und die Deformation der Elektronenhüllen der Ionen in der Nähe des betreffenden Punktes ändern. In der Fig. 2 stellt der Gitterabstand $d + \delta$ alle diese Veränderungen anschaulich dar.

2. Man führt unter Aufwendung der Energie u_2 das deformierte Gitter und die einseitig deformierten Elektronenhüllen der benachbarten Ionen in den ursprünglichen ungestörten Zustand zurück.

3. Man nimmt das Cl_{Ar}-Atom unter Festhalten des Gitterabstandes und der Deformation der Elektronenhüllen der übrigen Ionen aus dem

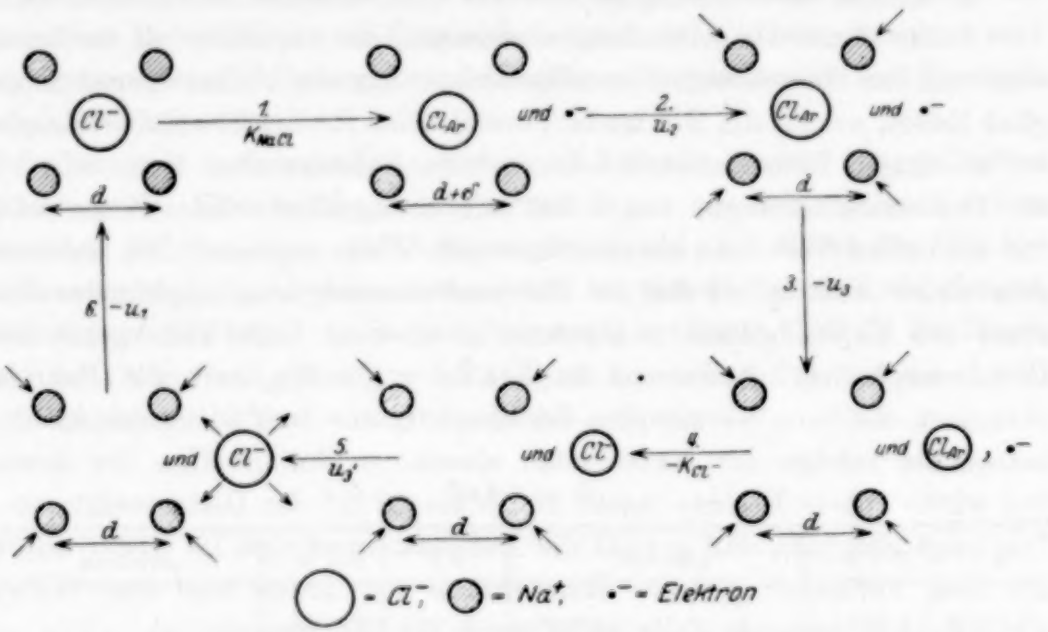


Fig. 2.

Gitter heraus, wobei die Energie u_3 wegen des Verschwindens der allseitigen Deformation der Elektronenhüllen des Cl_{Ar}-Atoms frei wird. Wie oben erwähnt, ist jedoch u_3 klein gegen die Gitterenergie.

4. Man führt das Cl_{Ar}-Atom unter Wiedervereinigung eines fehlenden K-Elektrons und Freiwerden der K-Anregungsenergie K_{Cl^-} des freien Chlorions in das Cl^--Ion über.

5. Man gibt unter Aufwendung der Energie u_3' dem Cl^--Ion eine allseitige Deformation der Elektronenhüllen, die gleich ist derjenigen im ungestörten Gitter. u_3' ist nicht sehr verschieden von u_3 und ebenso klein gegen u_1.

6. Man bringt unter Freiwerden der Energie u_1, die sehr nahe gleich der Gitterenergie pro eine NaCl-Molekel ist, das Cl^--Ion wieder in das Gitter hinein, um zum ursprünglichen Kristallgitter zurückzukommen. Dann erhalten wir für das Chlorid X Cl

$$K_{X\,Cl} - K_{Cl^-} = u_1 - u_2 + u_3 - u_3'. \tag{2}$$

Wie oben erwähnt, sind u_3 und u_3' klein gegen u_1, deshalb ist $u_3 - u_3'$ noch kleiner. Wie unten gezeigt wird, ist $K_{X\,Cl} - K_{Cl^-} \sim \frac{2}{3} u_1$; das bedeutet, daß $u_3 - u_3'$ klein gegen $u_1 - u_2$ ist. Für unseren Fall der Chloride können wir folglich schreiben:

$$K_{X\,Cl} - K_{Cl^-} = u_1 - u_2. \tag{2'}$$

Nach dieser Formel kann man bei den Chloriden die Verschiebung der Absorptionsfrequenzen gegen die des freien Cl^- quantitativ berechnen. Je größer die Differenz zwischen der Gitterenergie u_1 und der Energie u_2 der gestörten einseitigen Deformation des Gitters und der Elektronenhüllen ist, desto mehr wird die Absorptionsfrequenz nach der kürzeren Wellenlänge hin von der des freien Cl^- verschoben. Die Energien u_3 und u_3' der allseitigen Deformation der Elektronenhüllen im ungestörten Gitter haben dabei, wenigstens für die Alkalichloride, keine große Bedeutung, wie schon eingangs erwähnt worden ist. Der Abstand zwischen den freien Cl^- und Cl-Absorptionsfrequenzen ist, wie oben beschrieben, hauptsächlich durch den Unterschied der äußeren Abschirmungswirkung bedingt.

Nun kehren wir wieder zur Formel (2') zurück. Für gleichartige chemische Verbindungen und gleiche Kristallstrukturen ist die Gitterenergie u_1 umgekehrt proportional dem Gitterabstand d. Ferner kann man in solchen Fällen annehmen, daß auch u_2 in erster Näherung $1/d$ proportional ist. Setzen wir

$$u_1 = \frac{A}{d} \quad \text{und} \quad u_2 = \frac{B}{d},$$

so ist nach (2')

$$K_{X\,Cl} - K_{Cl^-} = \frac{u_1}{A}(A - B) \tag{3}$$

oder

$$K_{X\,Cl} - K_{Cl^-} = a\,u_1, \tag{3'}$$

wobei a eine Konstante und u_1 die Gitterenergie pro 1 XCl-Molekel bedeutet. Aus (3') ersieht man, daß die Verschiebung $K_{X\,Cl} - K_{Cl^-}$ der Chloride von gleichartigem Verbindungstyp und der gleichen Kristallstruktur proportional der Gitterenergie u_1 ist. Aber die Verschiebung für verschiedenartige Verbindungen und verschiedene Kristallstrukturen

ist im allgemeinen nicht gleich, selbst wenn sie die gleiche Gitterenergie haben, weil die Konstanten A, B und folglich a sich dabei unterscheiden.

Nach (3') können wir die Absorptionsfrequenz K_{Cl^-} des freien Cl^--Ions ermitteln. Wir verfahren wie folgt: Nimmt man die Differenzen Δ_{NaCl} der K-Absorptionsfrequenzen zwischen einer bestimmten Verbindung, z. B. NaCl, und jeder der KCl, RbCl und NH_4Cl[1], so ist die Kurve zwischen u_1 und Δ_{NaCl} eine gerade Linie. Die Extrapolation dieser Linie für $u_1 = 0$ gibt dann die Differenz $\Delta_{NaCl} = K_{NaCl} - K_{Cl^-}$ der K-Absorptionsfrequenz des freien Cl^--Ions und des NaCl. In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 7 sind die von Born[2] und Grimm[3] aus dem Kreisprozeß gewonnenen Gitterenergien und in der vierten Spalte Δ_{NaCl} zusammengestellt. Aus der Fig. 3, die danach gezeichnet worden ist, erhält man

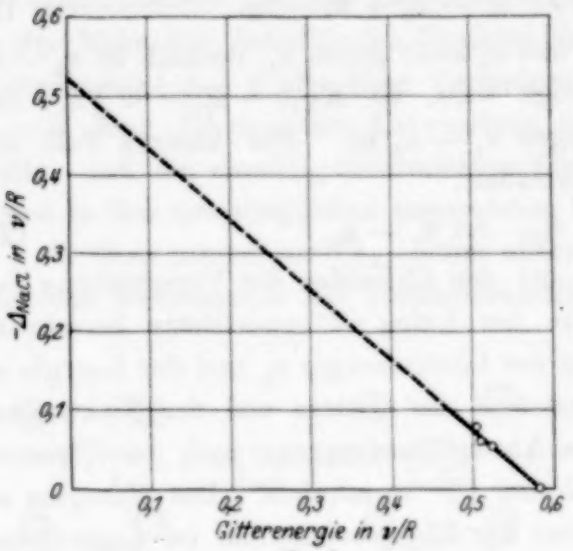


Fig. 3.

$$\Delta_{NaCl - \text{freies } Cl^-} = 0{,}5$$

und daraus

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{Cl^-} = 207{,}4$$

für die K-Absorption des freien Cl^--Ions. Allerdings ist diese Extrapolation, wie man aus der Abbildung ersieht, mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Nun kennt man aus der Tabelle 4 den Frequenzunterschied $\Delta_{Cl - Cl^-}$ zwischen freiem Chloratom und freiem Cl^--Ion

$$\Delta_{Cl - Cl^-} = 0{,}86$$

und folglich

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{Cl} = 208{,}2$$

für die K-Absorption des freien neutralen Cl-Atoms.

---

[1] LiCl ist darum nicht mitbenutzt, weil die äußere Schale des Li^+-Ions verschieden wie die der anderen Alkali-Ionen ist und es auch verschiedene anomale Eigenschaften wegen ihrer kleinen Größe aufweist.

[2] M. Born, Probleme der Atomdynamik, S. 154. Berlin 1926.

[3] H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **102**, 113, 141. 504, 1922.

Tabelle 7.

Substanz	Gitterenergie U_1 in kcal/Mol	Gitterenergie u_1 in ν/R pro Cl-Atom	Δ_{NaCl} in ν/R	Δ_{Cl^-} in ν/R	$\frac{\Delta_{Cl^-}}{u_1}$	u_2 in ν/R	u_2/u_1
LiCl . .	200 [1]	0,642	$-0{,}00_9$	0,51	0,79	0,13	0,21
NaCl . .	181	0,581	0	0,50	0,86	0,08	0,14
KCl . .	163	0,523	$-0{,}05_2$	0,45	0,86	0,08	0,14
RbCl . .	159	0,510	$-0{,}05_7$	0,44	0,87	0,07	0,13
$(NH_4)Cl$	157 [1]	0,504	$-0{,}07_6$	0,42	0,84	0,08	0,16
CsCl . .	146 [1]	0,469	$-0{,}04_3$	0,46	0,97	0,01	0,03
CuCl . .	252	0,809	$-0{,}00_5$	0,50	0,61	0,31	0,39
AgCl . .	225	0,722	$-0{,}10_0$	0,40	0,55	0,32	0,45
$MgCl_2$.	636	1,021	$0{,}06_6$	0,57	0,55	0,46	0,45
$CaCl_2$.	553	0,888	$-0{,}00_5$	0,50	0,56	0,39	0,44
$SrCl_2$ . .	529	0,849	$0{,}00_4$	0,50	0,59	0,35	0,41
$BaCl_2$.	491	0,789	$0{,}00_4$	0,50	0,64	0,29	0,36
Cl^- . .	—	—	$-0{,}5$	0	—	—	—
Cl . . .	—	—	$0{,}3_6$	0,86	—	—	—

In der Tabelle 7 sind auch Δ_{NaCl} und u_1 für CsCl, AgCl, CuCl und Erdalkalichloride gegeben. Wie wir oben erwartet haben, liegen ihre Werte nicht auf der geraden Linie in der Fig. 3, weil sie entweder zu verschiedenartigen Verbindungen oder zu verschiedenen Kristallstrukturen gehören.

Bemerkenswert ist auch, daß bei AgCl und CuCl [2] die nach der Bornschen Formel berechneten Gitterenergien nicht mit dem nach dem Kreisprozeß aus den thermochemischen Konstanten berechneten Wert übereinstimmen, wenn man den Abstoßungsexponenten $n = 9$ setzt. Vermutungsweise ist der Grund [3] darin zu suchen, daß bei diesen Verbindungen eine größere Deformation vorliegt als bei den Alkalichloriden, und die experimentellen Ergebnisse in der Tabelle 7 können dadurch verständlich gemacht werden, daß u_2, u_3 und u_3' in der Gleichung (2) nicht so klein sind wie bei den Alkalichloriden. Allerdings muß beim AgCl hervorgehoben werden, daß man nach Stelling [4] wegen seiner Zersetzung nicht sicher ist, ob der gemessene Wert reinem AgCl zuzuschreiben ist.

Die fünfte Spalte der Tabelle 7 zeigt die Verschiebung

$$\Delta_{Cl^-} = K_{\text{Verbindungen}} - K_{Cl^-} = u_1 - u_2$$

und die sechste Spalte Δ_{Cl^-}/u_1. Wie man sieht, ist die Gitterenergie u_1 für die Verschiebung in manchen Fällen hauptsächlich verantwortlich.

[1] Berechnet nach den Bornschen Formeln.
[2] Vgl. H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **102**, 141, 1922.
[3] Vgl. K. Fajans, ZS. f. Kristallogr. **61**, 18, 1924.
[4] O. Stelling, Ber. d. D. Chem. Ges., l. c.

In der siebenten und achten Spalte sind $\Delta_{Cl^-} - u_1 = u_2$ bzw. u_2/u_1 zusammengestellt. Bei den Alkalichloriden sehen wir, daß diese Energie u_2 nur einen geringen Anteil, (0,03 bis 0,21) u_1, an der Verschiebung der Absorptionsfrequenzen nimmt. Wie oben erwartet, ist sie verschieden bei CuCl, AgCl und auch Erdalkalichloriden, wo sie (0,40 bis 0,50) u_1 beträgt. Das ist auch verständlich, denn die beim Absorptionsvorgang eintretende einseitige Deformation ist wegen größerer deformierender Wirkung der Cu^+-, Ag^+- und Erdalkali-Ionen viel größer als bei Alkalichloriden. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß diese in der letzten Spalte gegebenen Zahlen für u_2 von der richtigen Größenordnung sind.

Die systematische Untersuchung der Erdalkalichloride ist nicht durchführbar wie bei Alkalichloriden, weil wir keine Kenntnis von der Kristallstruktur haben.

Die oben gewonnenen Absorptionsfrequenzen des freien Cl^--Ions und des Cl-Atoms erlauben uns einige Aussagen über die energetischen Verhältnisse der HCl- und der Cl_2-Gasmolekeln zu machen. Dafür brauchen wir wieder einen ähnlichen Kreisprozeß wie in der Fig. 2:

1. Man entfernt aus der HCl-Molekel unter Aufwendung der K-Anregungsenergie K_{HCl} ein K-Elektron des Chlors.

2. Man spaltet die resultierende Molekel HCl^+ unter Aufwendung der Energie Q_2 in ein neutrales H-Atom und ein Cl-Atom mit nur einem einzigen K-Elektron.

3. Man lagert unter Freiwerden der K-Anregungsenergie K_{Cl} des freien neutralen Cl-Atoms ein K-Elektron an das Cl^+-Ion an.

4. Man vereinigt unter Freiwerden der Bindungsenergie Q_1 die resultierenden neutralen H- und Cl-Atome in eine HCl-Molekel.

Dann erhält man

$$Q_2 = Q_1 + K_{Cl} - K_{HCl}. \tag{4}$$

Nun ist

$$Q_1 = 1{,}01 \cdot 10^5 \quad \text{und} \quad K_{Cl} - K_{HCl} = 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ gcal/Mol}.$$

Es ergibt sich

$$Q_2 = 2{,}5 \cdot 10^5 \text{ gcal/Mol}.$$

Durch Entfernung eines K-Elektrons wird also die Bildungs- oder Aufspaltungsenergie 2,5fach vergrößert. Im ersten Augenblick sieht dies vielleicht befremdend aus, es dürfte aber damit in Verbindung setzen, daß die Chlorwasserstoffmolekel, wie wir wissen, insofern nichtpolar ist, als der H^+-Kern in die Elektronenhülle des Cl^--Ions eindringt, und die Entfernung eines K-Elektrons vom Cl^--Ion eine Verfestigung der gemein-

samen Elektronenhüllen und folglich die Vergrößerung der Aufspaltungsenergie bewirkt.

Der anomale Charakter der Chlorwasserstoffverbindungen dürfte auch deutlich durch die folgende Überlegung zutage gebracht werden. Anstatt 2. des vorigen Kreisprozesses spalten wir unter Aufwendung der Energie Q_2' eine HCl^+-Molekel, die ein K-Elektron vom Cl verloren hat, in H^+ und Cl_{Ar}, wobei das letztere ein Cl^--Ion mit nur einem einzigen K-Elektron bedeutet und das äußere Feld deshalb weitgehend ähnlich

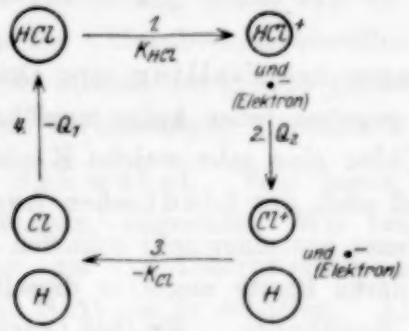


Fig. 4.

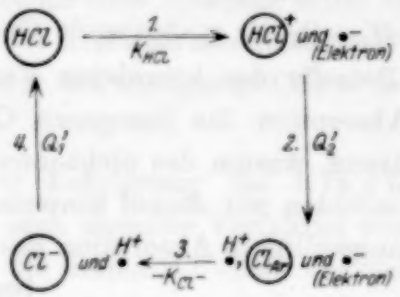


Fig. 5.

dem eines neutralen Ar-Atoms ist. Die übrigen Teile des Kreisprozesses sind aus der Fig. 5 ersichtlich, wo Q_1' die Aufspaltungsenergie der HCl-Molekel in ein H^+- und ein Cl^--Ion bedeutet. Dann ergibt sich

$$Q_2' = Q_1' + K_{Cl^-} - K_{HCl}. \tag{5}$$

Da

$$Q_1' = 3{,}27 \cdot 10^5 \text{ und } K_{HCl} - K_{Cl^-} = 1{,}1 \cdot 10^5 \text{ gcal/Mol},$$

erhält man

$$Q_2' = 2{,}2 \cdot 10^5 \text{ g cal/Mol}.$$

Wenn HCl eine ausgeprägte polare Verbindung wie ein Alkalichlorid wäre, würde die Energie Q_2' wegen der Neutralität des Cl_{Ar}-Atoms sehr klein ausfallen. Die Tatsache, daß sie im Gegenteil groß ist, zeigt die komplizierte molekulare Struktur des Chlorwasserstoffs.

Auf die Cl_2-Molekel läßt sich dieselbe Überlegung übertragen, die aus der Fig. 6 ersichtlich ist und ergibt

$$D_2 = D_1 + K_{Cl} - K_{Cl_2}, \tag{6}$$

wobei D_1 die Dissoziationswärme einer neutralen Cl_2-Molekel, D_2 die Dissoziationswärme einer Cl_2-Molekel, von welcher ein K-Elektron entfernt ist, bedeutet.

Aus $D_1 = 0{,}57 \cdot 10^5$ und $K_{Cl} - K_{Cl_2} = 2{,}8 \cdot 10^5$ gcal/Mol erhalten wir $D_2 = 3{,}4 \cdot 10^5$ gcal/Mol, d. h. die Dissoziationsenergie wird durch

Entfernung eines K-Elektrons sechsfach vergrößert, was wegen der Nichtpolarität der Bindungsart auch verständlich ist.

Nach diesen Betrachtungen kann man verstehen, weshalb HCl und Cl_2 eine sehr langwellige Absorptionskante haben. Je homöopolarer nämlich die Bindungsart ist, desto größer werden D_2, Q_2 und Q_2' ausfallen, und desto größer ist folglich die Verschiebung der Absorptionsfrequenz vom neutralen freien Cl-Atom nach langer Wellenlänge, oder (bei HCl) desto kleiner ist die Verschiebung vom freien Cl^--Ion nach kurzer Wellenlänge. Hierbei ist also die Differenz D_2-D_1, Q_2-Q_1 oder $Q_1'-Q_2'$ die maßgebende Größe.

Betreffs der komplexen Verbindungen hat Stelling eine Deutung der Absorption des ionogenen Chlors gegeben, aber keine ausführliche Erklärung, warum das nicht-ionogene Chlor eine sehr weiche Kante hat. Nun möchten wir darauf hinweisen, daß nach der Lindhschen Angabe[1] die langwelligste Absorption des Cl_2-Gases aus einer sehr scharfen Linie besteht, deren Breite ungefähr dieselbe ist wie die Spaltbreite. Er hat auch die zweite Absorptionskante gemessen. Die beiden Kantenwellenlängen unterscheiden sich nicht viel von den beiden des nicht-ionogenen Chlors der komplexen Verbindungen, wobei die Differenz daher rühren mag, daß das eine die symmetrische Cl–Cl- und das andere die unsymmetrische Cl–Co- oder Cl–Cr-Verbindung ist, und auch, daß sich das eine im Gaszustand und das andere im Kristallgitter befindet. Dieser Tatsache gemäß schließen wir, daß die Bindungsart des nicht-ionogenen Chlors in komplexen Verbindungen gleich der des Chlors in der Cl_2-Molekel ist[2]. Dann kann man, wie oben erörtert, leicht verstehen, weshalb diese Absorption sehr weich ist. Aus dem Aussehen und auch der Wellenlänge der Absorptionsspektra schließen wir auch, daß die Bindungsart des Chlors in $CrCl_3$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ dieselbe ist, wie die in der Chlormolekel[2].

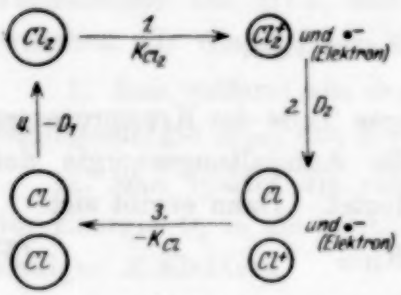


Fig. 6.

Nun erhebt sich die Frage, ob die Verschiebung nach kürzerer Wellenlänge der Kobalt-K-Absorption in diesen komplexen Verbindungen wie beim Chlor in Chloraten oder Perchloraten stattfindet. Deshalb nahmen wir ihre Co-K-Absorptionsspektren und verglichen sie mit der

[1] A. E. Lindh, l. c. S. 33.
[2] Vgl. Nachtrag.

des $CoCO_3$. Wir konnten dabei keine Differenz finden. Daraus schließen wir, daß sich die K-Bindungen des ionogenen und des nicht-ionogenen Kobalts nicht sehr unterscheiden. Allerdings kann man hierbei wegen der kürzeren Wellenlänge nicht eine Differenz von weniger als 10 Volt in Energie auf der Platte nachweisen.

Stelling hat auch die qualitative Erklärung der weicheren Absorption der kristallwasserhaltigen Chloride gegeben. Dazu möchten wir noch hinzufügen, daß das Kristallwasser mit dem Metallatom eine komplexe Verbindung bildet und die Chloratome eine ionogene Rolle spielen. Denn die Chlorabsorptionswellenlänge der kristallwasserhaltigen Verbindungen stimmt im großen ganzen mit der des ionogenen Chlors in komplexen Verbindungen überein.

Schwefel. Wir legen unserer Erörterung die Lindhschen Messungen[1] zugrunde. Wir benutzen auch dasselbe Verfahren wie beim Chlor, um die Absorptionsfrequenzen des freien S^{--}-Ions und des neutralen S-Atoms zu erhalten. Allerdings sind die experimentellen Daten sehr mangelhaft. Die benutzten Verbindungen sind Erdalkalisulfide. Die Tabelle 8 zeigt Δ_{MgS} und u_1; ersteres bedeutet die Differenz der K-Absorptionsfrequenzen des Schwefels im MgS und in den anderen Verbindungen und letzteres die Gitterenergie, die nach der Bornschen Formel

Tabelle 8.

Substanz	Gitterenergie U_1 in kcal/Mol	Gitterenergie u_1 in ν/R pro S-Atom	Δ_{MgS} in ν/R	$\Delta_{S^{--}}$ in ν/R	$\frac{\Delta_{S^{--}}}{1/2\, u_1}$	u_2 in ν/R	$\frac{u_2}{1/2\, u_1}$
MgS . . .	728	2,34	0	0,36	0,31	0,81	0,69
CaS . . .	660	2,12	$-0{,}03_6$	0,32	0,30	0,74	0,70
BaS . . .	582	1,87	$-0{,}06_9$	0,29	0,31	0,65	0,69
ZnS . . .	740	2,37	$+0{,}01_1$	0,37	0,31	0,82	0,69
CdS . . .	686	2,20	$-0{,}06_9$	0,29	0,26	0,81	0,74

mit dem Abstoßungsexponenten $n = 5$ berechnet worden ist. Die mittels des Kreisprozesses aus thermochemischen Konstanten berechnete Gitterenergie ist um 7 bis 11 Proz. kleiner als die in der Tabelle gegebene. Die benutzten thermochemischen Konstanten sind aber unsicher, weshalb wir die ersteren Werte genommen haben.

Nach genau demselben Verfahren wie in der Fig. 3 erhalten wir

$$\Delta_{MgS\text{-freies }S^{--}} = 0{,}4$$

[1] A. E. Lindh, l. c.

und daraus

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{S^{--}} = 181{,}7 \text{ für das freie } S^{--}\text{-Ion},$$

und nach der Tabelle 4

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{S} = 182{,}5 \text{ für das freie S-Atom.}$$

Die Absorptionsfrequenzen aller Sulfide und auch des Schwefels selbst liegen zwischen diesen beiden extremen Werten.

Nach demselben Kreisprozeß wie in der Fig. 2 erhalten wir

$$K_{XS} - K_{S^{--}} = {}^1/_2 u_1 - u_2, \tag{7}$$

wobei die u dieselbe Bedeutung haben wie früher. In der Tabelle 8 sind auch $\Delta_{S^{--}}$, $\Delta_{S^{--}}/{}^1/_2 u_1$, u_2 und $u_2/{}^1/_2 u_1$ zusammengestellt, ganz ähnlich wie in der Tabelle 7. Wir sehen hier, daß u_2 einen viel größeren Anteil an der Verschiebung der Absorptionsfrequenzen nimmt als bei den Alkalichloriden, was wegen der Zweiwertigkeit der Ionen und auch wegen der nicht so ausgeprägten Ionengitter verständlich ist.

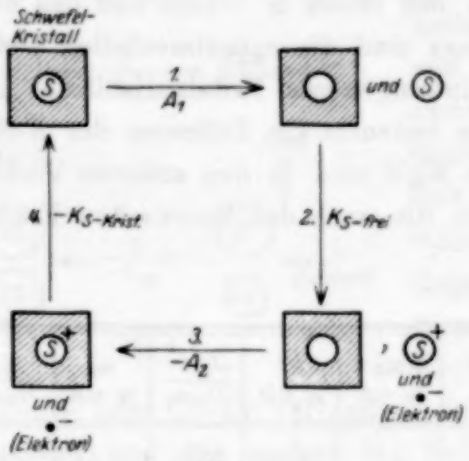


Fig. 7.

Wir können auch dieselben Überlegungen über die energetischen Verhältnisse des festen Schwefels und der gasförmigen Schwefelverbindungen vornehmen, wie bei gasförmigen HCl und Cl_2.

Wie man leicht aus dem Kreisprozeß in Fig. 7 sieht, kann man die Spaltungsenergie A_2 des S-Atoms im Kristall, das ein K-Elektron verloren hat, aus der Spaltungsenergie A_1 des neutralen Atoms berechnen nach

$$A_2 = A_1 + K_{\text{S-frei}} - K_{\text{S-krist.}} \tag{8}$$

Aus

$$A_1 = 0{,}677 \cdot 10^5 \,^*$$

und

$$K_{\text{S-frei}} - K_{\text{S-krist.}} = 1{,}8 \cdot 10^5 \Big\} \text{ gcal/g-Atom}$$

erhält man

$$A_2 = 2{,}5 \cdot 10^5 \text{ gcal/g-Atom} \sim 3{,}6\, A_1,$$

was wegen der nichtpolaren Bindungsart auch verständlich ist.

---

* H. G. Grimm, Handb. d. Phys. XXIV, 533. Eine Korrektion wird für $\lambda_{K.P.}$ vorgenommen, um λ_0 zu bekommen.

Dieselbe Überlegung wie in der Fig. 4 für HCl läßt sich auch für H_2S und CS_2 durchführen. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9.

	Q_1* in 10^5 gcal/Mol	$K_{S\text{-frei}} - K_{S\text{-Verbindungen}}$ in 10^5 gcal/Mol	Q_2 in 10^5 gcal/Mol
H_2S	1,74	1,6	3,3
CS_2	1,25	2,1	3,4

Die Zahlenverhältnisse sind wegen der nichtpolaren Bindungsart verständlich.

Die Differenzen der Absorptionsfrequenzen unter den Sulfiden verschiedenartiger Verbindungen und Kristallstrukturen lassen sich nicht im einzelnen erklären. Dazu haben wir eine zu geringe Kenntnis von der Kristallstruktur.

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist, daß die von Grimm und Sommerfeld als „Tetraederverbindungen" bezeichneten Substanzen, z. B. ZnS und CdS, keinen merklichen Unterschied von den Erdalkalisulfiden in ihren K-Absorptionsfrequenzen aufweisen. Doch ergibt sich aus ZnS und CdS ein kleinerer $\left(\frac{\nu}{R}\right)_{S^{--}}$-Wert als aus den Erdalkalisulfiden. Wir haben diesen Wert deshalb nicht genommen, weil ZnS und CdS keine so polaren Ionengitter zu bilden scheinen wie die Erdalkalisulfide.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Niels Bohr unseren herzlichsten Dank für sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen. Herrn Dr. L. Pauling danken wir für seine Ratschläge bei den theoretischen Überlegungen, Herrn Prof. G. v. Hevesy und Herrn Dr. J. A. Christiansen für eine Anzahl Präparate der verschiedenen chemischen Verbindungen.

Kopenhagen, Universitetets Inst. for teoretisk Fysik, Mai 1927.

Nachtrag.

1. Nachdem die obenstehende Arbeit geschrieben worden war, ist soeben die Dissertation von Stelling[1] zu unserer Kenntnis gelangt. Aus dem Aussehen der Absorptionsspektren hat auch er auf eine große Ähnlichkeit der Bindungsart des Chlors in Cl_2, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ und Cl-komplexen Verbindungen geschlossen. Dabei schlägt er aber als eine

* Aus Landolt-Börnstein, S. 1490, 1501 und H. Kohn und M. Guckel, Naturwiss. **12**, 139, 1924 berechnet.

[1] O. Stelling, Diss. Lund 1927.

andere mögliche Deutung seiner Ergebnisse die Zersetzung oder Dissoziation der Verbindungen[1] in Produkte von sehr kurzer Lebensdauer vor. Auch bei Cl_2, SH_2 und SO_2 nimmt er eine Zersetzung oder Ionisation an. Wir sind jedoch der Ansicht, daß eine solche Zersetzung nicht imstande ist, die beobachteten zwei Kanten zu erklären, denn die Menge der Zersetzungsprodukte, wenn sie unbeständig sind, wäre zu gering, um die beobachtete Intensität zu erklären. Vielmehr glauben wir, daß es die Ähnlichkeit der Bindungsart ist, die den Verbindungen Cl_2, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ und Cl-komplexen Verbindungen das gleiche Aussehen und eine ähnliche Wellenlänge der Absorptionsspektren verleiht, die ohne Zersetzung eine aus zwei Absorptionslinien bestehende Feinstruktur haben.

2. Stelling hat die folgenden Messungen über die Kaliumabsorption gemacht[2]:

Tabelle 10.

Substanz	λ in X.E.	ν/R	Gitterenergie u_1 in ν/R pro K.Atom
KF	3427,7	$265{,}85_4$	0,620
KCl	3427,9	$265{,}83_9$	0,526
KBr	3427,9	$265{,}83_9$	0,500
KJ	3427,7	$265{,}85_4$	0,469

Daraus erhält man nach genau demselben Verfahren wie oben

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{K^+} = 265.85 \text{ für das freie } K^+\text{-Ion}$$

und

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{K} = 265{,}29 \text{ für das freie K-Atom.}$$

Der Unterschied der Absorptionsfrequenzen zwischen dem freien K^+-Ion und dem der verschiedenen Verbindungsgitter liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Um diese Unveränderlichkeit der Absorption des Kaliums zu erklären, hat Stelling die kleine Deformation der positiven Ionen herangezogen. Aber wegen des kleinen Einflusses der Deformationsenergie, wie oben erwähnt, muß man einen anderen Grund dafür suchen. Bei der ersten Stufe des Kreisprozesses in der Fig. 2 haben wir angenommen, daß ein *K*-Elektron durch einen Absorptionsakt sehr weit vom betrachteten Gitterpunkt weggenommen wird, denn das resultierende äußere Feld des Cl^--Atoms ist in erster Näherung gleich dem des neutralen

[1] S. 68, 104, 106.
[2] S. 76.

Argonatoms. Beim K^+-Ion ist aber das Verhältnis ein ganz anderes, denn das resultierende äußere Feld bei Entfernung des K-Elektrons ist weitgehend ähnlich wie das des zweifach ionisierten Ca^{++}-Ions. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, daß sich das entfernte Elektron nicht sehr weit entfernt befindet, sondern in der Peripherie des $K_{Ca^{++}}$-Ions bleibt.

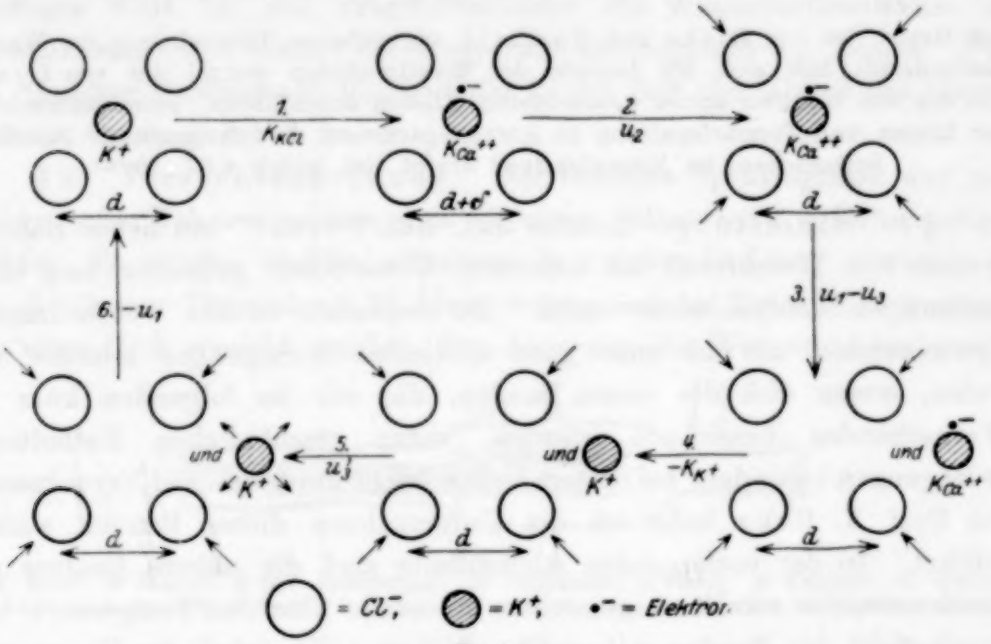


Fig. 8.

Dann ist die daraus sich ergebende einseitige Deformation sowohl des Gitters als auch der Elektronenhülle der anderen Ionen sehr gering und u_3 sehr klein. Der Kreisprozeß wird dann wie in der folgenden Fig 8 vollzogen.

Daraus ergibt sich

$$K_{KCl} - K_{K^+} = -u_2 + u_3 - u_3'. \qquad (9)$$

Das ist, wie oben erwähnt, klein, übereinstimmend mit den Erfahrungen.

Wie man sieht, hängt die Absorptionsfrequenz sehr davon ab, in welchen Zustand das betreffende Elektron durch einen Absorptionsakt geführt wird. Darin kann man vielleicht die Erklärung einer Klasse von Feinstrukturen der Absorptionsspektren erblicken.

Juni 1927.

Über die Analyse des Wasserstoffbandenspektrums im äußersten Ultraviolett.

Von **Takeo Hori**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927.)

Auf Grund des von Dieke und Hopfield angegebenen Termschemas des Wasserstoffmoleküls läßt sich die Analyse der Rotationslinien sowohl der von Lyman wie der von Werner zuerst beobachteten Banden durchführen. Intensitätswechsel der Linien und Termaufspaltung im Anregungszustand sind festgestellt. Das Trägheitsmoment im Normalzustand ergibt sich gleich $4{,}67 \cdot 10^{-41}$.

§ 1. Einleitung. Letztes Jahr hat Werner[1] ein neues Bandensystem von Wasserstoff im äußersten Ultraviolett gefunden und einer vorläufigen Analyse unterworfen. Im Gegensatz zu den wohlbekannten Lymanbanden, die nur unter ganz speziellen Bedingungen intensiv auftreten, lassen sich die neuen Banden, die wir im folgenden kurz als Wernerbanden bezeichnen werden, unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen besonders bei tiefem Druck leicht anregen. Auf Veranlassung von Prof. N. Bohr habe ich die Untersuchung dieser Banden weitergeführt. In der vorliegenden Abhandlung sind die nähere Analyse der Bandenstruktur sowie einige weitere Resultate über den Temperatur- und Druckeffekt der Banden mitgeteilt. Während die Arbeit im Gange war, erschien eine wichtige Arbeit von Dieke und Hopfield[2], in der eine vorläufige, aber sehr erfolgreiche Analyse der Schwingungsbanden des Wasserstoffmoleküls im äußersten Ultraviolett gegeben war. Sie haben das Absorptionsspektrum des Wasserstoffmoleküls experimentell untersucht, und die Lymanbanden und die von ihnen unabhängig gefundenen Wernerbanden in enge Beziehung zueinander gebracht. Diese zwei Bandensysteme haben gemeinsame Endzustände, A, aber verschiedene Anfangszustände. Die Lymanbanden rühren von den Übergängen von einem (B_3)[3] der B_n-Zustände zu A_n-Zuständen her, die Wernerbanden von C_n-Zuständen zu A_n-Zuständen. Der Normalzustand des H_2-Moleküls ist, wie die Absorptionsbeobachtung von Dieke und Hopfield zeigt, der tiefstliegende der Zustände des A-Systems.

Unter Zugrundelegung des von Dieke und Hopfield angegebenen Termschemas wurde die vorliegende Analyse des Rotationsspektrums

---

[1] S. Werner, Proc. Roy. Soc. **113**, 107, 1926.

[2] G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926.

[3] Wegen der Nomenklatur sei auf die Arbeit von Dieke und Hopfield (l. c.) verwiesen.

durchgeführt. Vor einiger Zeit hat Witmer[1] eine ausführliche Arbeit über die Lymanbanden veröffentlicht, in der die Wellenlängen der Linien angegeben sind. Es war daher möglich, die Analyse auf die Lymanbanden auszudehnen, mit dem Erfolg, daß die Zuordnung der Linien etwas anders als die Witmersche sein muß. Die Analyse führt zu einem vernünftigen Wert für das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls im Normalzustand und erklärt die Temperaturabhängigkeit der Linien. Für die singuläre Druckempfindlichkeit der Linien läßt sich aber keine physikalische Deutung geben.

§ 2. Versuchsanordnung. Der benutzte Spektrograph war ein Hilgerscher Vakuumspektrograph mit einem Gitter von 1 m Krümmungsradius. Es wurden Spektralaufnahmen in zweiter Ordnung gemacht, in der die lineare Dispersion 8,28 Å/mm betrug und das Trennungsvermögen von etwa $^1/_4$ Å erreicht wurde. Zur Anregung der Wernerbanden wurde

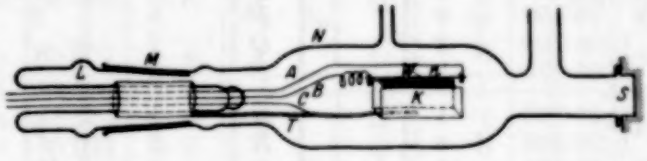


Fig. 1.

L, N Rohr; *M* Schliff; *A, B, C* Zuleitungen; *W* Glühdraht; *n* Netz; *K* Kammer, in welcher das Licht erzeugt wird; *S* Spalt. Das Rohr ist nach Angabe von Dr. Werner gebaut worden.

die Entladung des Niederspannungsbogens benutzt. Das dafür verwandte Entladungsrohr ist in Fig. 1 dargestellt.

Der Wasserstoff wurde aus Bariumhydroxyd durch Elektrolyse hergestellt und durch eine Kapillare sowie durch eine dicke Schicht von Phosphorpentoxyd ins Entladungsrohr geführt. Nachdem das Rohr und der Spektrograph mit strömendem Gas gewaschen waren, wurde der zwischen dem Spektrographen und der Pumpe befindliche Hahn nahezu abgesperrt, es blieb danach ein langsamer Strom von Wasserstoff von dem Rohr nach dem Spektrographen durch den Spalt bestehen.

Die bei der Untersuchung des Druckeffekts benutzten Drucke variierten zwischen 0,1 und 1 mm Quecksilber.

Der Temperatureffekt wurde bereits von Werner[2] untersucht. In der vorliegenden Arbeit habe ich durch eine andere Entladungsmethode sein Resultat bestätigt und die Messung nach der langwelligen Seite etwas erweitert. Als Lichtquelle dazu diente das Glimmlicht an der Kathode,

[1] Phys. Rev. **28**, 1223, 1926. Am Schluß dieser Arbeit werden die von Lyman neu gefundenen Banden mitgeteilt. Sie stimmen zum größten Teil mit den Wernerschen überein.

[2] l. c.

Tabelle 1.

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig	$p=m-1/2$	I n. T.	I h. T.	I h. D.
1027,75	97 300	97 299	+ 1	C_1-A_1	R	1	4	4	—
		97 294	+ 6		R	0			
1028,28	97 250	97 252	— 2		R	2	2	2	—
1029,34	97 150	97 154	— 4		R	3	2	2	—
1030,16	97 072	97 072	0		Q	2	4	4	—
1030,94	96 999	97 008	— 9		R	4	—	1/2	—
1031,86	96 912	96 910	+ 2		Q	3	2	5	1
1032,97	96 808	96 815	— 7		R	5	—	1/2	—
1033,67	96 743	96 745	— 2		P	3	4	3	2
1034,23	96 690	96 697	— 7		Q	4	2	3	3
1035,48	96 574	96 578	— 4		R	6	1/2	1	—
1036,41	96 486	96 474	+12		P	4	0	2	—
1036,97	96 435	96 433	+ 2		Q	5	—	2	—
1039,94	96 159	96 150	+ 9		P	5	2	3	—
1044,19	95 768	95 766	+ 2		Q	7	1	1	1
		95 775	— 7		P	6			
1046,64	95 544	95 545	— 1	C_2-A_2	R	1	5	4	5
		95 540	+ 4		R	0			
1047,14	95 498	95 501	— 3		R	2	1	2	1
1047,83	95 435	95 432	+ 3		Q	1	6	5	4
1048,99	95 330	95 328	+ 2		Q	2	2	2	1/2
1050,69	95 176	95 175	+ 1		Q	3	3	5	—
1052,48	95 014	95 018	— 4		P	3	5	1/2	—
1054,18	94 860	94 858	+ 2	C_0-A_1	R	3	3	7	—
		94 869	— 9		Q	1			
1055,25	94 768	94 765	+ 3		Q	2	4	3	—
1055,71	94 723	94 728	— 5		R	4	2	3	—
1056,86	94 620	94 612	+ 8		Q	3	4	7	—
1058,86	94 441	94 435	+ 6		P	3	9	6	—
1061,95	94 166	94 164	+ 2		Q	5	2	6	4
		94 171	— 5		P	4			
1065,10	93 882	93 873	+ 9		Q	6	2	6	2
1088,70	91 853	91 846	+ 7	C_2-A_3	R	0	4	3	—
		91 857	- - 4		R	1			
1089,98	91 745	91 747	— 2		R	3	5	4	—
		91 743	+ 2		Q	1			
1091,13	91 648	91 651	— 3		Q	2	—	1/2	—
1092,39	91 542	91 547	— 5		P	2	1	1	—
1092,77	91 511	91 515	— 4		Q	3	1/2	3	—
1094,69	91 350	91 357	— 7		P	3	4	4	7
1097,53	91 114	91 111	+ 3		Q	5	—	0	2
1097,96	91 078	91 078	0	C_0-A_2	R	1	8	5	3
1099,45	90 955	90 957	— 2		Q	1	10	5	5
1100,51	90 867	90 865	+ 2		Q	2	4	4	3
1102,15	90 732	90 728	+ 4		Q	3	6	8	10
1104,36	90 550	90 549	+ 1		Q	4	7	6	6
		90 551	— 1		P	3			
1107,11	90 325	90 330	— 5		Q	5	7	8	10

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig $p=m-1/2$		I n. T.	I h. T.	I h. D.
1105,74	90 437	90 430	+ 7	C_3-A_4	R	1	3	2	3
1107,11	90 325	90 326	— 1		Q	1	fällt mit (C_0-A_2, Q, 5) zusammen		
1108,29	90 229	90 237	— 8		Q	2	1	1/2	1/2
1109,77	90 109	90 105	+ 4		Q	3	2	3	3
1111,62	89 959	89 961	— 2		P	3	1	1/2	—
1114,95	89 690	89 692	— 2	C_1-A_3	R	1	5	3	0
1116,34	89 578	89 574	+ 4		Q	1	10	6	1/2
1117,47	89 488	89 487	+ 1		Q	2	3	3	4
1119,11	89 357	89 358	— 1		Q	3	4	7	10
1121,20	89 190	89 189	+ 1		Q	4	6	5	0
		89 193	— 3		P	3			
1123,82	88 982	88 982	0		Q	5	2	5	0
1124,10	88 960	88 966	— 6		P	4	1	—	—
1127,33	88 705	88 699	+ 6		P	5	2	4	0
1122,46	89 090	89 087	+ 3	C_4-A_5	R	1	4	1	—
1123,82	88 982	88 990	— 8		Q	1	fällt mit (C_1-A_3, Q, 5) zusammen		
1126,24	88 791	88 787	+ 4		Q	3	1	2	—
1131,41	88 385	88 388	— 3	C_2-A_4	R	1	3	2	1
1132,83	88 274	88 274	0		Q	1	4	2	1
1135,41	88 074	88 072	+ 2		Q	3	5	6	3
1137,45	87 916	87 913	+ 3		Q	4	3	3	2
		87 915	+ 1		P	3			
1139,93	87 725	87 718	+ 7		Q	5	—	2	3
1140,28	87 698	87 702	— 4		P	4	—	1	1
1142,90	87 490	87 490	0		Q	6	—	1	2
1144,32	87 388	87 388	0	C_0-A_3	R	1	5	4	5
1144,58	87 368	87 370	— 2		R	2	2	1	4
		87 368	0		R	0			
1145,30	87 313	87 315	— 2		R	3	—	2	4
1145,92	87 266	87 268	— 2		Q	1	7	4	5
1146,98	87 185	87 186	— 1		Q	2	2	2	3
1147,81	87 112	87 109	+ 3		R	5	—	1	1
1148,54	87 067	87 066	+ 1		Q	3	5	7	7
		87 069	— 2		P	2			
1150,63	86 909	86 909	0		Q	4	—	1	1
1150,85	86 892	86 889	+ 3		P	3	5	2	1
1152,14	86 795	86 800	— 5		R	7	1/2	1	—
1153,14	86 720	86 718	+ 2		Q	5	—	3	—
1153,75	86 674	86 669	+ 5		P	4	1/2	1/2	—
1156,95	86 433	86 430	+ 3		R	3	—	1/2	2
1157,35	86 404	86 412	— 8		P	5	2	1/2	1/2
1159,68	86 231	86 231	0	C_1-A_4	R	1	8	5	10
1159,89	86 215	86 215	0		R	0	5	2	5
		86 217	— 2		R	2			
1160,62	86 161	86 168	— 7		R	3	2	4	5
1161,32	86 109	86 113	— 4		Q	1	10	8	10
1162,31	86 036	86 036	0		Q	2	4	4	5
1162,95	85 988	85 979	+ 9		R	5	fällt mit (B_3-A_2, R, 1) zusammen		
1163,83	85 923	85 927	— 4		P	2	8	10	4
		85 923	0		Q	3			

λ	νbeob.	νber.	Diff.	$n'-n$	Zweig	$p=m-1/2$	I n. T.	I h. T.	I h. D.
1164,92	85 843	85 844	− 1		R	6	fällt mit (B_3-A_2, Q, 1) zusammen		
1165,74	85 782	85 777	+ 5		Q	4	3	2	0
1166,08	85 757	85 759	− 2		P	3	8	4	5
1166,86	85 700	85 689	+11		R	7	2	2	1
1168,22	85 600	85 597	+ 3	C_1-A_4	Q	5	—	4	4
1168,79	85 559	85 554	+ 5		P	4	1/2	1	1/2
1169,48	85 508	85 517	− 9		R	8	1/2	1	1/2
1171,10	85 390	85 388	+ 2		Q	6	—	1/2	—
1171,98	85 326	85 334	− 8		R	9	1	4	1/2
1172,26	85 305	85 319	−14		P?	5?	1	1	—
1174,34	85 154	85 155	− 1		R	1	5	4	1
1174,55	85 139	85 134	+ 5		R	0	4	2	1
		85 144	− 5		R	2			
1175,03	85 104	85 102	+ 2		R	3	3	2	1/2
1175,87	85 043	85 042	+ 1		Q	1	10	6	3
1176,82	84 975	84 972	+ 3		Q	2	3	3	2
1177,44	84 930	84 931	− 1		R	5	—	1	—
1178,27	84 870	84 868	+ 2		P	2	5	7	7
		84 868	+ 2	C_2-A_5	Q	3			
1179,22	84 803	84 807	− 4		R	6	—	1/2	2
1180,13	84 736	84 733	+ 3		Q	4	—	1	3
1180,48	84 711	84 712	− 1		P	3	9	5	9
1181,22	84 658	84 663	− 5		R	7	1	1	2
1182,47	84 569	84 569	0		Q	5	1	4	5
1183,17	84 519	84 523	− 4		P	4	3	3	4
1185,20	84 374	84 374	0		Q	6	—	2	4
1185,73	84 336	84 328	+ 8		R	9	—	2	3
1187,85	84 186	84 181	+ 5		R	1	4	5	7
1188,31	84 153	84 162	− 9		R	0	2	2	3
1189,38	84 077	84 077	0		Q	1	5	4	4
1189,70	84 055	84 057	− 2		R	4	1	2	1
1190,33	84 010	84 011	− 1		Q	2	2	2	1/2
1190,98	83 964	83 959	+ 5		R	5	—	1/2	—
1191,61	83 920	83 915	+ 5		Q	3	3	5	1/2
		83 914	+ 6	C_3-A_6	P	2	fällt mit (C_0-A_4, R, 1) zusammen		
1193,72	83 772	83 768	+ 4		P	3	1	1/2	—
1195,67	83 635	83 631	+ 4		Q	5	1/2	3	0
							fällt mit (C_0-A_4, Q, 3) zusammen		
1198,35	83 448	83 417	+ 1		Q	6	fällt mit (C_0-A_4, P, 3) zusammen		
1191,61	83 920	83 926	− 6		R	1	fällt mit (C_3-A_6, Q, 3) zusammen		
1193,26	83 804	83 802	+ 2		Q	1	3	1/2	—
1195,67	83 635	83 627	+ 8	C_0-A_4	Q	3	fällt mit (C_3-A_6, Q, 5) zusammen		
1197,85	83 483	83 492	− 9		Q	4	1	1	1/2
1198,35	83 448	83 449	− 1		P	3	fällt mit (C_3-A_6, Q, 6) zusammen		

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig	$p=m-1/2$	I n. T.	I h. T.	I h. D.
1200,27?	83 315?	83 308	+ 7	C_4-A_7	R	1	?		
1201,79	83 209	83 209	0		Q	1	4	2	1/2
1202,63	83 151	83 152	— 1		Q	2	2	2	—
1203,93	83 061	83 066	— 5		Q	3	2	3	—
1205,60	82 950	82 953	— 3		Q	4	fällt mit (C_1-A_5, R, 2) zusammen		
1207,56	82 812	82 815	— 3		Q	5	fällt mit (C_1-A_5, Q, 2) zusammen		
1204,90	82 995	82 992	— 3	C_1-A_5	R	1	4	3	—
1205,60	82 950	82 961	—11		R	2	1	0	—
1206,10	82 912	82 904	+ 8		R	3	2	2	—
1206,66	82 873	82 876	— 3		Q	1	6	4	—
1207,51	82 812	82 811	+ 1		Q	2	2	2	—
1209,20	82 699	82 702	— 3		P	2	1/2	—	—
1208,95	82 716	82 716	0		Q	3	2	5	3
1210,75	82 593	82 592	+ 1		Q	4	1	4	4
1211,39	82 550	82 552	— 2		P	3	4	3	3
1212,39	82 482	82 492	—10		R	8?	0	2	1
1212,92	82 446	82 443	+ 3		Q	5	0	3	2
1217,35	82 146	82 148	— 2	C_2-A_6	R	1	5	5	—
		82 148	— 2		R	2			
1217,67	82 124	82 124	0		R	3	2	2	—
		82 121	+ 3		R	0			
1218,94	82 038	82 033	+ 5		Q	1	9	6	—
1219,79	81 981	81 976	+ 5		Q	2	3	3	—
1221,09	81 894	81 891	+ 3		Q	3	4	7	—
1221,40	81 873	81 873	0		P	2	1	—	—
1222,79	81 780	81 780	0		Q	4	1/2	3	—
1223,52	81 731	81 734	— 3		P	3	8	5	—
1224,86	81 642	81 645	— 3		Q	5	1/2	5	—
1225,58	81 594	81 593	0		R	9?	1	1/2	1
1226,08	81 561	81 568	— 7		P	4	2	2	2
1227,23	81 484	81 489	— 5		Q	5	—	1	4
1228,26	81 416	81 412	+ 4	C_3-A_7	R	1	5	5	9
		81 413	+ 3		R	2			
1228,65	81 390	81 389	+ 1		R	3	2	2	4
		81 387	+ 3		R	0			
1229,41	81 340	81 342	— 2		R	4	—	—	1/2
1229,98	81 302	81 308	— 6		Q	1	10	8	9
1230,77	81 250	81 255	— 5		Q	2	4	4	5
1231,94	81 173	81 176	— 3		Q	3	5	8	8
1232,22	81 154	81 157	— 3		P	2	2	—	0
1233,49	81 071	81 073	— 2		Q	4	—	2	1
1234,09	81 031	81 029	+ 2		P	3	5	3	2
1235,36	80 948	80 947	+ 1		Q	5	1	3	3
1236,36	80 883	80 875	+ 8		P	4	—	1/2	—
1236,88	80 849	80 849	0		R	9?	—	0	0
1238,01	80 775	80 779	— 4	C_4-A_8	R	2	4	2	—
		80 774	+ 1		R	1			
1238,34	80 756	80 762	— 6		R	3	1	1/2	—
		80 749	+ 7		R	0			
1238,83	80 721	80 727	— 6		R	4	1/2	2	—

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig	$p=m-1/2$	I n. T.	I h. T.	I h. D.
1239,53	80 676	80 677	− 1	C_4-A_8	Q	1	7	5	0
1240,19	80 633	80 632	+ 1		Q	2	2	2	—
1241,27	80 563	80 564	− 1		Q	3	4	5	0
1241,75	80 532	80 524	+ 8		R	7	2	—	—
		80 537	− 5		P	2			
1242,66	80 473	80 477	− 4		Q	4	—	1/2	—
1243,42	80 423	80 423	0		P	3	1	—	—
1245,85	80 266	80 264	+ 2	C_5-A_9	R	1	5	6	3
		80 274	− 8		R	2			
		80 268	− 2		R	3			
1246,24	80 241	80 246	− 5		R	4	2	2	—
		80 236	+ 5		R	0			
1246,67	80 214	80 212	+ 2		R	5	2	3	1
1247,29	80 174	80 171	+ 3		Q	1	7	5	4
1247,93	80 133	80 134	− 1		Q	2	3	4	4
1248,83	80 075	80 081	− 6		Q	3	2	5	5

Linien, die nicht eingeordnet sind (im Wellenlängengebiet von λ 1025 bis λ 1248).

λ	$I_{n.T.}$	$I_{h.T.}$	$I_{h.D.}$	λ	$I_{n.T.}$	$I_{h.T.}$	$I_{h.D.}$
1028,81	2	4	—	1087,92	1/2	1/2	—
1044,92	1	1/2	1	1091,76	1/2	0	—
1045,37	2	1	1	1093,49	1/2	1/2	—
1057,96	—	1/2	—	1095,36	1/2	1/2	1/2
1068,89	1	1	1	1097,14	1/2	1/2	1/2
1069,64	1	1	1	1101,58	1	1/2	1/2
1070,60	1	1	1	1103,79	1/2	0	0
1071,54	1	1	1	1106,01	0	0	1
1072,76	0	0	0	1107,81	0	0	0
1076,80	1/2	1/2	—	1119,60	2	1/2	—
1078,36	1/2	1/2	—	1158,67	—	1/2	1
1079,37	1/2	1/2	1/2	1181,87	1	1	2
1079,82	1/2	1/2	1/2	1184,47	1	1	2
1081,40	1/2	1/2	1/2	1187,13	0	4	4
1082,41	1/2	1/2	—	1194,62	1	1/2	—
1083,24	1/2	1/2	—	1198,91	0	1	—
1086,94	1/2	1/2	0				

die ganz nahe vor dem Spalt stand. Dabei fühlte sich das Entladungsrohr von außen nur wenig warm an. Die Temperatur des Gases innerhalb des Rohres kann also nicht wesentlich höher sein als die der umgebenden Zimmerluft. Der Intensitätsverlauf der Linien entspricht in der Tat ungefähr dieser Temperatur, wie ein Vergleich mit den Angaben von Werner[1] zeigt.

[1] l. c.

§ 3. Resultate. Die Resultate der Untersuchungen sind zum größten Teil in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die Wellenlängen der neugemessenen Linien, die zweite die Wellenzahl, die dritte die berechnete Wellenzahl (siehe unten), die vierte die Abweichung der beobachteten von der berechneten Wellenzahl, die fünfte die Rotationsquantenzahl mit der Bezeichnung des Zweiges, die sechste und siebente die visuell geschätzte Intensität bei niedrigerer bzw. höherer Temperatur, und die achte die Intensität bei höherem Druck (10: stark; $\frac{1}{2}$: schwach; 0: sehr schwach; —: nicht beobachtet). Wir haben noch in Tabelle 2 die von Witmer mitgeteilten zu Lymanbanden gehörigen Linien wiedergegeben. Die Zuordnung der Quantenzahlen ist verschieden von der Witmerschen (siehe unten).

§ 4. Analyse. Bei der vorliegenden Analyse handelt es sich darum, die Rotationsterme des Wasserstoffmoleküls festzustellen. Zunächst wurde das von Dieke und Hopfield[1] angegebene Termschema angenommen und mit seiner Hilfe wurde versucht, die Linien einzelner Banden in die wohlbekannten P-, Q- und R-Zweige einzuordnen. Der einfachste Weg, der zur Aufstellung der Zweige führen kann, ist der folgende.

Wir greifen beispielsweise sechs Einzelbanden heraus, die aus den Kombinationen zwischen C_1, C_2, B_3 als Anfangszuständen und A_4, A_5 als Endzuständen entstehen. Die zwei Banden (A_4-B_3 und A_5-B_3) gehören zu den Lymanbanden und die anderen vier (A_4-C_1, A_4-C_2, A_5-C_1, A_5-C_2) zu den Wernerbanden. Wir bilden nun in je zwei Banden, die den gleichen Anfangszustand haben, die Differenzen zweier entsprechender Linien. Diese entsprechenden Linien lassen sich ohne weiteres herausnehmen, einmal wegen der ähnlichen Struktur der betreffenden Banden, zweitens aber auch wegen ihres ähnlichen Verhaltens bei verschiedener Temperatur. Diese Differenzen, die offenbar die Differenzen zweier entsprechender Terme in den Endzuständen A_4 und A_5 darstellen müssen, sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle liest man leicht ab, daß die Kombinationsbeziehung hier unzweifelhaft bestätigt ist. Man sieht ferner die Tatsache, daß eine und dieselbe Differenz sich in derselben Differenzspalte zwei- oder dreimal wiederholt. Die dreimalige Wiederholung in den Wernerbanden bedeutet dem Kombinationsprinzip gemäß nichts anderes als die Existenz

[1] l. c.

Tabelle 2. Lymanbanden.

λ (Witmer)	$\nu_{beob.}$ (Witmer)	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig	P.	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Diff.	$n'-n$	Zweig	P.
1062,98	94 075	94 072	+ 3	B_3-A_0	R	0	1112,08	89 922	89 914	+ 8	B_3-A_1	R	0
(1063,51)	(94 028)	94 025	+ 3		R	1	1112,64	89 876	89 872	+ 4		R	1
(1064,79)	(93 915)	93 921	— 6		Q	1	1114,03	89 764	89 768	— 4		Q	1
(1067,02)	(93 719)	93 723	— 4		Q	2	1116,36	89 577	89 581	— 4		Q	2
		93 725	— 6		P	2			89 582	— 5		P	2
1070,21	93 440	93 440	0		Q	3	1119,64	89 314	89 313	+ 1		Q	3
		93 445	— 5		P	3			89 318	— 4		P	3
1074,37	93 078	93 078	0		Q	4	1123,94	88 973	88 972	+ 1		Q	4
		93 080	— 2		P	4			88 974	— 1		P	4
1079,48	92 637	92 643	— 6		Q	5	1129,13	88 564	88 564	0		Q	5
		(92 633)	+ 4		P	5			(88 554)	+10		P	5
1162,88	85 993	85 991	+ 2	B_3-A_2	R	0	(1215,02)	(82 303)	82 298	+ 5	B_3-A_3	R	0
1163,40	85 955	85 955	0		R	1	(1215,68)	(82 258)	82 267	+ 9		R	1
1164,87	85 846	85 851	— 5		Q	1	1217,24	82 153	82 163	—10		Q	1
1167,24	85 672	85 674	— 2		Q	2	1219,52	81 999	81 997	+ 2		Q	2
		85 675	— 3		P	2			81 998	+ 1		P	2
1170,63	85 424	85 423	+ 1		Q	3	1223,04	81 763	81 761	+ 2		Q	3
		85 428	— 4		P	3			81 766	— 3		P	3
1174,95	85 110	85 104	+ 6		Q	4	1227,43	81 471	81 466	+ 5		Q	4
		85 106	+ 4		P	4			81 468	+ 3		P	4
1180,36	84 720	84 724	— 4		Q	5							
		(84 714)	+ 6		P	5							
1268,52	78 832	78 833	— 1	B_3-A_4	R	0	1322,96	75 588	75 590	— 2	B_3-A_5	R	0
1268,90	78 808	78 807	+ 1		R	1	1323,22	75 573	75 570	+ 3		R	1
1270,60	78 703	78 703	0		Q	1	1324,64	75 492	75 494	— 2		R	2
1273,15	78 545	78 548	— 3		Q	2	1325,07	75 466	75 466	0		Q	1
		78 549	— 4		P	2	1327,69	75 319	75 323	— 4		Q	2
1276,65	78 330	78 330	0		Q	3			75 324	— 5		P	2
		78 335	— 5		P	3	1331,18	75 121	75 122	— 1		Q	3
1281,13	78 056	78 055	+ 1		Q	4			75 127	— 6		P	3
		78 057	— 1		P	4	1335,66	74 869	74 871	— 2		Q	4
1286,49	77 731	77 731	0		Q	5			74 872	— 3		P	4
		(77 721)	+10		P	5	1340,86	74 579	74 577	+ 2		Q	5
									(74 566)	+13		P	5
1377,99	72 569	72 579	—10		R	0	1432,83	69 792	69 793	— 1		R	0

		(74 566)	+13								
1377,99	72 569	72 579	−10	B_3-A_6	R	0	1432,83	69 792	69 793	− 1	B_3-A_7 R 0
		72 566	+ 3		R	1			69 786	+ 6	R 1
1380,05	72 461	72 461	0		Q	1	1434,11	69 730	69 733	− 3	R 2
		72 330	− 1		Q	2	1435,08	69 683	69 681	+ 2	Q 1
1382,58	72 329	72 331	− 2		P	2	1436,11	69 633	69 642	− 9	R 3
		72 147	− 1		Q	3			69 562	0	Q 2
1386,07	72 146	72 152	− 6		P	3	1437,57	69 562	69 563	− 1	P 2
		71 919	+ 1		Q	4			69 397	0	Q 3
1390,44	71 920	71 921	− 1		P	4	1440,98	69 397	69 404	− 7	P 3
									69 194	+ 2	Q 4
							1445,18	69 196	69 195	+ 1	P 4
									68 961	− 5	Q 5
							1450,22	68 955	(68 950)	+ 5	P 5
1486,97	67 251	67 253	− 2	B_3-A_8	R	0	1539,36	64 962	64 960	+ 2	B_3-A_9 R 0
		67 251	0		R	1			64 964	− 2	R 1
1487,93	67 207	67 207	0		R	2	1539,92	64 938	64 936	+ 2	R 2
1489,26	67 147	67 147	0		Q	1	1541,74	64 862	64 860	+ 2	Q 1
		67 040	0		Q	2			64 765	− 1	Q 2
1491,65	67 040	67 041	− 1		P	2	1544,07	64 764	64 766	− 2	P 2
		66 894	− 1		Q	3			64 638	0	Q 3
1494,93	66 893	66 898	− 5		P	3	1547,07	64 638	64 642	− 4	P 3
		66 715	− 4		Q	4			64 484	+ 2	Q 4
1498,82	66 719	(66 717)	+ 2		P	4	1550,73	64 486	64 486	0	P 4
									64 313	− 5	Q 5
							1555,01	64 308	(64 303)	+ 5	P 5
		62 932	+ 4	B_3-A_{10}	R	0	1633,65	61 213	61 217	− 4	B_3-A_{11} R 1
1588,92	62 936	62 944	− 8		R	1			61 216	− 3	R 2
		62 936	0		R	2	1634,03	61 198	61 198	0	R 0
1590,12	62 888	62 896	− 8		R	3			61 202	− 4	R 3
1591,38	62 839	62 840	− 1		Q	1	1636,36	61 111	61 113	− 2	Q 1
		62 759	− 2		Q	2	1638,14	61 045	61 047	− 2	Q 2
1593,46	62 757	62 760	− 3		P	2			61 046	− 1	P 2
		62 652	+ 1		Q	3	1640,32	60 964	60 962	+ 2	Q 3
1596,10	62 653	62 657	− 4		P	3			60 963	+ 1	P 3
		62 526	+ 6		Q	4	1642,84	60 870	60 866	+ 4	Q 4
1599,19	62 532	62 527	+ 5		P	4			(60 860)	+10	P 4
		62 389	− 1		Q	5					
1602,87	62 388	(62 379)	+ 9		P	5					

Tabelle 3.

	A_4-B_3	Diff.	A_5-B_3	A_4-C_1	Diff.	A_5-C_1	A_4-C_2	Diff.	A_5-C_2
$R_{1/2}$	78 832	3244	75 588	—	—	—	—	—	—
$R_{1^1/_2}$	78 808	3235	75 573	86 231	3236	82 995	88 385	3231	85 154
$R_{2^1/_2}$	—	—	75 492	86 215	3220	(82 995)	—	—	85 139
$R_{3^1/_2}$	—	—	—	86 161	3211	82 950	—	—	85 104
$Q_{1^1/_2}$	78 703	3237	75 466	86 109	3236	83 873	88 274	3231	85 043
$Q_{2^1/_2}$	78 545	3226	75 319	86 036	3224	82 812	—	—	84 975
$Q_{3^1/_2}$	78 330	3209	75 121	85 923	3207	82 716	88 074	3204	84 870
$Q_{4^1/_2}$	78 056	3187	74 869	85 782	3189	82 593	—	—	84 736
$Q_{5^1/_2}$	77 731	3152	74 579	85 600	3154	82 446	87 725	3156	84 569
$P_{2^1/_2}$	(78 545)[1]	3226	(75 319)[1]	(85 923)	3224	82 699	—	—	—
$P_{3^1/_2}$	(78 330)[1]	3209	(75 121)[1]	85 757	3207	82 550	87 916	3205	84 711
$P_{4^1/_2}$	(78 056)[1]	3187	(74 869)[1]	85 559	—	—	87 698	3179	84 519

von P-, Q- und R-Zweigen[2]. Wir müssen also den dieselbe Differenz bildenden Linien dieselbe Quantenzahl zuordnen und sie unter P-, Q-, und R-Zweige verteilen, und zwar derart, daß $R(m) > Q(m) > P(m)$. Wie in der ersten Differenzspalte zu sehen ist, besteht bei den Lymanbanden nur eine zweimalige Wiederholung derselben Differenz. Die unter $P(m)$ in Klammern geschriebenen Linien sind nur eine Wiederholung der unter $Q(m)$ angegebenen Linien, weil die Analyse noch nicht zu zeigen vermag, ob diese Linien in einen Q-Zweig oder einen P-Zweig einzuordnen sind [siehe § 5 (1)].

Eine genauere Analyse der Banden hat gezeigt, daß die formelmäßige Darstellung der Banden nur dann gelingt, wenn in den Anfangszuständen das Vorhandensein einer Aufspaltung der Terme angenommen wird. Wie schon von Mulliken[3] und Hund[4] und anderen gezeigt wurde, ist eine solche Aufspaltung die Ursache des sogenannten Kombinationsdefekts.

---

[1] Siehe unten.

[2] In Formeln ausgedrückt lauten die Kombinationen:

$$Q_4(m) = F'(m) - F_4(m); \qquad Q_5(m) = F'(m) - F_5(m),$$
$$R_4(m) = F'(m+1) - F_4(m); \qquad R_5(m) = F'(m+1) - F_5(m),$$
$$P_4(m) = F'(m-1) - F_4(m); \qquad P_5(m) = F'(m-1) - F_5(m).$$

Wir erhalten also die Differenzen:

$$\Delta Q(m) = \Delta R(m) = \Delta P(m) = F_4(m) - F_5(m).$$

[3] Phys. Rev. **28**, 481, 1926; **28**, 1202, 1926.

[4] l. c.

Als die Energiewerte des Moleküls mögen dann die folgenden Ausdrücke angenommen werden:

$$E' = E'_e + E'_0 \pm \delta \cdot p + B' m'^2 + \beta' m'^4$$

für den Anfangszustand, und

$$E = E_e + E_0 + B m^2 + \beta m^4$$

für den Endzustand, wobei δ, B und β gewisse Funktionen der Oszillationsquantenzahl n sind. Die Glieder mit höherer als der vierten Potenz sind hier nicht berücksichtigt. Die Rotationsquantenzahlen m sind der theoretischen Forderung gemäß halbzahlig zu zählen. Das Glied $\delta \cdot p$ dient zur Darstellung des Kombinationsdefekts. Wegen der Proportionalität des Effekts mit $p = m - \frac{1}{2}$ sei auf die Hundsche Arbeit[1] verwiesen.

Die Formeln für R-, P- und Q-Zweige lauten also:

$$\left.\begin{aligned}
\nu &= (\nu_e + \nu_0 + B + \beta') + \delta(p+1) + 2(B' + 2\beta')m \\
&\quad + (B' - B + 6\beta')m^2 + 4\beta' m^3 + (\beta' - \beta)m^4 \ldots (R) \\
\nu &= (\nu_e + \nu_0 + B + \beta') + \delta(p-1) - 2(B' + 2\beta')m \\
&\quad + (B' - B + 6\beta')m^2 - 4\beta' m^3 + (\beta' - \beta)m^4 \ldots (P) \\
\nu &= (\nu_e + \nu_0) - \delta \cdot p + (B' - B)m^2 + (\beta' - \beta)m^4 \ldots (Q).
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die Koeffizienten in diesen Formeln wurden mit Hilfe der empirischen Daten bestimmt, und zwar unter der Bedingung, daß die Konstanten δ, B', β' für die Banden mit demselben Anfangszustand B, β für die Banden mit demselben Endzustand immer konstant bleiben müssen. Diese Bedingung zeigt sich innerhalb der Meßgenauigkeit sowohl für die Wernerbanden als für die Lymanbanden vollkommen erfüllt und beinahe alle Linien im untersuchten Spektralgebiet und die ganzen Linien der Lymanbanden lassen sich durch die Formeln (1) darstellen. Die Werte der Konstanten sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt und die berechneten Wellenzahlen sind in der dritten Spalte der Tabelle 1 angegeben. Fig. 2 ist die graphische Darstellung der Banden $C_2 - A_5$, $C_0 - A_3$ und $B_3 - A_5$. Dabei ist auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Banden $C_2 - A_5$ und $C_0 - A_3$ angegeben (siehe unten).

§ 5. Charakteristik der Wasserstoffbanden. 1. Jede Teilbande in den Wernerbanden besteht aus P-, Q- und R-Zweigen. Die Linien des Q-Zweiges treten fast ohne Ausnahme vollständig auf, während die Linien der P- und R-Zweige an manchen Orten fehlen oder sich wegen

[1] l. c.

Tabelle 4.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}	Fehler[1]
B . . .	57,770	55,200	52,550	49,815	47,156	44,263	41,320	38,327	35,284	32,191	28,740	25,043	$\pm$ 0,01
β	0,0165	0,0134	0,0106	0,0084	0,0066	0,0050	0,0034	0,0020	0,0008	0,0001	0,0000	0,0000	$\pm$ 0,001 bis $\pm$ 0,0005

	B_3	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Fehler[1]
B'	12,103	29,400	28,195	26,972	25,100	23,893	22,923	$\pm$ 0,01
β'	0,0944	0,0356	0,0298	0,0240	0,0170	0,0150	0,0140	$\pm$ 0,001 bis $\pm$ 0,0005
δ	17,6	0,6	1,6	1,6	1,1	0,4	0	$\pm$ 0,5

$\nu_e + \nu_0$ (Fehler[1] $\pm$ 5)

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}
B_3	94 041	89 882	85 959	82 265	78 799	75 556	72 544	69 757	67 216	64 922	62 894	61 159
C_0		94 927	91 010	87 314	83 842							
C_1		97 243		89 624	86 157	82 914						
C_2			95 491	91 796	88 321	85 082	82 069					
C_3					90 377		84 115	81 339				
C_4						89 036		83 242	80 703			
C_5										80 192		

[1] Die Fehlerangaben sind ganz roh und entsprechen nur der Genauigkeit, womit $\nu_{beob.}$ und $\nu_{ber.}$ in Tabelle 1 übereinstimmen.

zu geringer Intensität der Beobachtung entziehen. In den Lymanbanden fallen die Linien des P-Zweiges, wie die Berechnung zeigt, mit den Linien

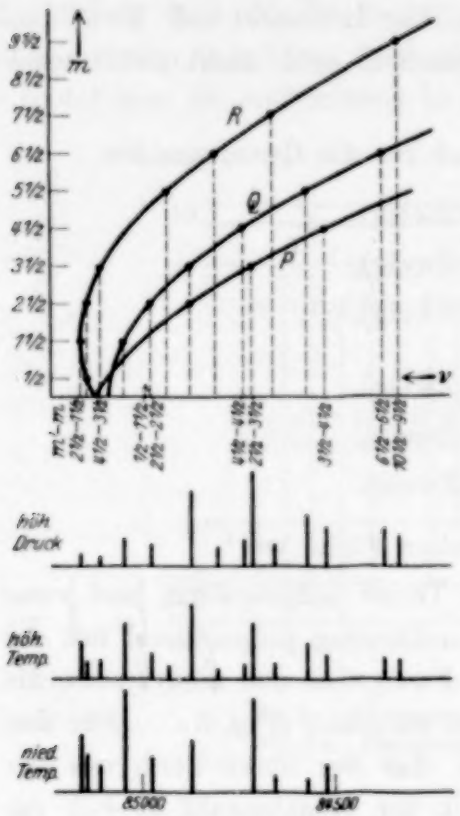


Fig. 2a. Bande $C_2 - A_5$.

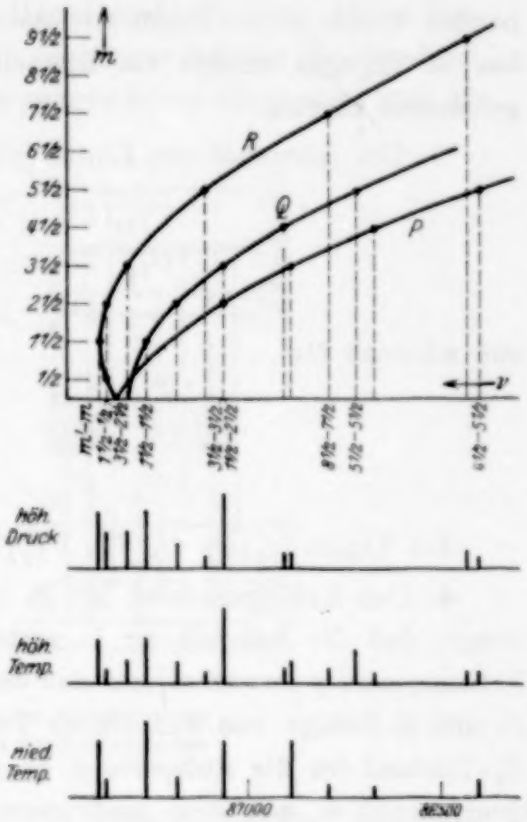


Fig. 2b. Bande $C_0 - A_3$.

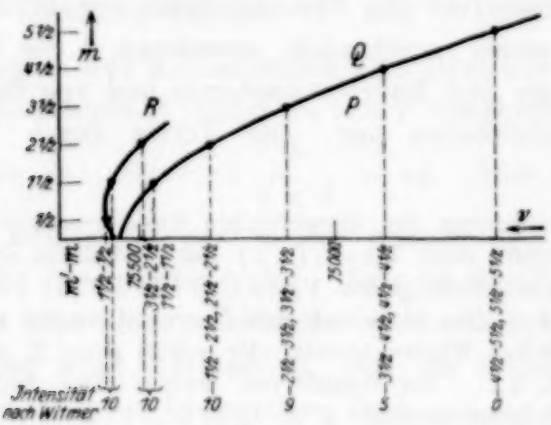


Fig. 2c. Bande $B_3 - A_5$.

des Q-Zweiges zusammen; $P(m) = Q(m)$ (Fig. 3b). Ob die Lymanbanden nur aus R- und Q-Zweigen (oder R- und P-Zweigen), oder ob sie aus drei Zweigen (R, Q und P) bestehen, wo die Q- und P-Zweige zu-

sammenfallen, läßt sich nicht entscheiden. Die letzte Möglichkeit ist aber am wahrscheinlichsten.

2. Die aufeinanderfolgenden Linien in jedem Zweige der Wernerbanden treten in der Regel mit abwechselnder Intensität auf. In Lymanbanden dagegen scheint ein Intensitätswechsel noch nicht sicher wahrgenommen zu sein.

3. Die Intensität der Linien ist stark für die Quantenzahlen

$$1^1/_2,\ 2^1/_2 \ldots \text{(}Q\text{-Zweig)},$$
$$1^1/_2,\ 3^1/_2 \ldots \text{(}R\text{-Zweig)},$$
$$3^1/_2 \ldots \text{(}P\text{-Zweig)},$$

und schwach für

$$2^1/_2,\ 4^1/_2 \ldots \text{(}Q\text{-Zweig)},$$
$$^1/_2,\ 2^1/_2,\ 4^1/_2 \ldots \text{(}R\text{-Zweig)},$$
$$2^1/_2,\ 4^1/_2 \ldots \text{(}P\text{-Zweig)}.$$

Die Linien $^1/_2(Q)$, $^1/_2(P)$, $1^1/_2(P)$ fallen völlig aus[1].

4. Der Anfangszustand ist in zwei Terme aufgespalten, und zwar derart, daß die Aufspaltung in erster Annähernng proportional mit der Rotationszahl p anwächst und daß der Q-Zweig von den niedrigeren, die P- und R-Zweige von den oberen Termen ausgehen (Fig. 3a). Für den B_3-Zustand ist die Aufspaltung so groß, daß der obere Term mit der Quantenzahl m, mit dem niedrigeren mit der Quantenzahl $m+1$ zusammenfällt (Fig. 3b).

In Fig. 3 fassen wir die Charakteristik sowohl der Wernerbanden als der Lymanbanden anschaulich zusammen. Sie stellt in üblicher Weise die Anfangs- und Endrotationsterme und von ihnen herrührenden Kombinationsmöglichkeiten dar. Die Terme (nach Hund l. c.) mit

---

[1] In seiner Diskussion der theoretischen Gesichtspunkte für die spezifische Wärme des Wasserstoffs setzt Hund (l. c.) das Verhältnis der statistischen Gewichte der Rotationszustände gleich $1\beta:3:5\beta:7:9\beta:11\ldots$ und bestimmt die Größe von β so, daß er eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem empirischen Verlauf der spezifischen Wärme erzielt. Er erhält $\beta = 2$, d. h. die Rotationszustände $p = 0, 2, 4 \ldots$ des Grundterms haben etwa doppeltes statistisches Gewicht, wie die Rotationszustände $p = 1, 3, 5 \ldots$ Dies stimmt nicht mit dem von der Analyse der Banden gewonnenen Ergebnis überein, das es erforderlich macht, einen Wert $\beta < 1$ anzunehmen. Der heutige Stand der Theorie läßt aber diese Forderung nicht erfüllen.

Anmerkung bei der Korrektur. Die Frage der spezifischen Wärme des Wasserstoffs ist in einer neulich in Proc. Roy. Soc. erschienenen Arbeit von D. M. Dennison in sehr lehrreicher Weise aufgeklärt worden.

größerem statistischen Gewicht sind mit a, die mit kleinerem statistischen Gewicht mit s bezeichnet. Die Kombination entsteht nur zwischen s und s oder a und a. In den C-Zuständen (wahrscheinlich auch in den B-Zuständen) fällt der Term mit der Quantenzahl $^1/_2$ aus. Diese Verhältnisse stehen in völliger Analogie mit denjenigen bei den He_2-Banden [1], nur findet hier die Aufspaltung in entgegengesetztem Sinne statt und die

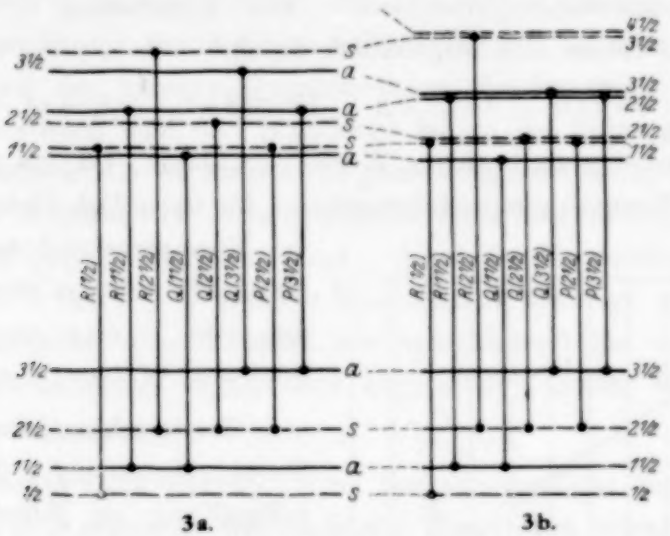


Fig. 3a. Übergangstypus der Wernerbanden.
Fig. 3b. Übergangstypus der Lymanbanden.

in der Figur mit s bezeichneten Terme sind nicht vorhanden. Der Übergangstypus von dieser Art gehört in der Bezeichnungsweise von Mulliken und Birge [2] zu dem Übergang zwischen ^1P- und ^1S-Termen.

§ 6. Ableitungen der Konstanten und Diskussion. 1. Trägheitsmoment. Die Konstante B hängt in erster Annäherung linear von der Schwingungszahl ab: $B(n) = \frac{h}{8\pi^2 J} - n\alpha$. Dies zeigt sich tatsächlich annähernd erfüllt bei den in der Tabelle 3 angegebenen B-Werten. Fig. 4 stellt das graphisch dar. Es gibt allerdings eine mehr oder minder größere aber doch systematische Abweichung bei höheren n-Werten, das ist aber wohl verständlich, weil das Molekül in höheren Oszillationszuständen nahe der Dissoziation liegt und die strenge Gültig-

[1] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1209, 1926.

[2] Derselbe, ebenda **26**, 561, 1925; **28**, 1209, 1926. R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926. Auch F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927 (theoretische Überlegung).

keit der gewöhnlichen Deutung nicht mehr besteht. Der mittlere (von den ersten fünf Differenzen von B genommene) Wert von α beträgt 2,7. Hieraus ergibt sich das Trägheitsmoment J des Moleküls im Normalzustand gleich $4{,}67 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g\,cm^2}$ und der Kernabstand $0{,}75 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$. In ähnlicher Weise bekommt man für den angeregten Zustand C, $J' = 9{,}2 \cdot 10^{-41}$ und den Abstand $1{,}06 \cdot 10^{-8}$.

2. Kernschwingungsfrequenz. Die Konstanten $\nu_e + \nu_0$ für die Lymanbanden lassen sich angenähert durch

$$\nu_e + \nu_0 = 96\,216 - 4415{,}2\,n + 130{,}22\,n^2 - 2{,}694\,n^3 + 0{,}1483\,n^4$$

darstellen, wobei n halbzahlige Werte durchläuft. Daraus folgt bekanntlich, daß die Kernschwingungsfrequenz ω_0 für unendlich kleine Amplituden im Normalzustand ungefähr 4415 beträgt[1]. Sie ist etwas größer als der von Dieke und Hopfield[2] oder von Witmer[3] gegebene Wert.

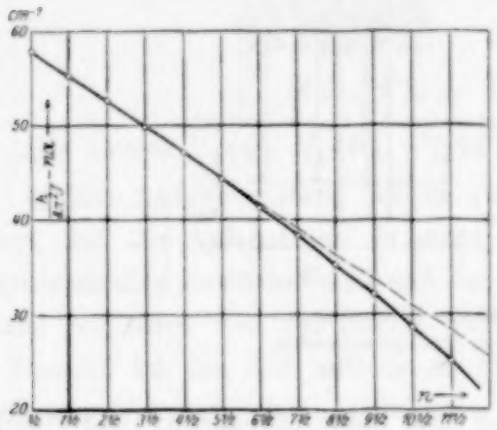


Fig. 4.

3. Kombinationsdefekt. Der Kombinationsdefekt, d. h. die Termaufspaltung im Anregungszustand, ist auffallend groß für das Wasserstoffmolekül. Nach der Theorie von Hund[4] ist diese Termaufspaltung eigentlich zu betrachten als hervorgerufen durch die Wechselwirkung (magnetischer Art) der Elektronenbewegung mit der Rotation der Kerne. Sie muß also in grober Annäherung proportional mit der Stärke eines durch die Kernrotation erzeugten Magnetfeldes sein, die für den Fall gleicher Kerne umgekehrt proportional mit der Kernmasse und der dritten Potenz vom Kernabstand ist. Die große Aufspaltung der Terme für Wasserstoff ist daher zu erwarten.

4. Um die physikalische Deutung für die Werte von β in Tabelle 3 zu erzielen, gerät man in große Schwierigkeit. Die Forderung der Theorie lautet so, daß β wesentlich eine negative Konstante sein muß, und zwar in erster Näherung unabhängig von der Schwingungsquanten-

[1] Man bekommt für den Anregungszustand C den Wert $\omega_0' = 2507$.
[2] l. c. $\omega_0 = 4362$ nach Dieke und Hopfield.
[3] l. c. $\omega_0 = 4200$ nach Witmer.
[4] l. c.

zahl n. Wir haben dagegen für β eine positive Größe erhalten, die überdies von n abhängt.

Um diesen Widerspruch zu überwinden, müssen wir notgedrungen annehmen, entweder daß dafür eine noch unbekannte Ursache verantwortlich ist, etwa wie eine besondere Art der Kopplung zwischen der Elektronenbewegung und der Kernrotation, oder daß die vorliegende Analyse irgendwie zu modifizieren ist. Es gibt sicherlich keinen Weg, der zur Umgestaltung der Analyse bei niedrigeren Quantenzahlen führt. Nur den Linien der höheren Quantenzahlen, die besonders im positiven Zweige sehr schwach sind und manchmal fehlen, ist keine große Beweiskraft zuzusprechen. Es ist auch nicht ganz ausgeschlossen, daß sie einem anderen noch unbekannten Kombinationssystem angehören und nur zufällig unserem System überlagert sind. Aber die Korrektion, die wegen der Unsicherheit der Linien höherer Quantenzahl benötigt werden würde, wirkt bei niedrigeren Quantenzahlen nur unbedeutend und veranlaßt keine wesentliche Veränderung in der oben abgeleiteten Größe von Trägheitsmoment, Schwingungsfrequenz usw.

§ 7. Temperatureffekt. Der Temperatureffekt für die Wernerbanden zeigt sich genau so wie nach der Theorie zu erwarten ist. Es[1] ist allerdings klar, daß die Temperaturabhängigkeit der Emissionslinien nicht mehr der entspricht, die man bei der Absorption im unangeregten Gase erwartet. Qualitativ kann sie aber davon nicht sehr verschieden sein, weil die Entladungsbedingung in der Wernerschen Untersuchung[2] derart war, daß die Anregung durch die Stöße mit Elektronen die Hauptrolle spielte und störende Vorgänge, wie Stöße zweiter Art, nicht stattfinden konnten.

Einige Beispiele des Temperatureffekts sind in Fig. 2 anschaulich gemacht.

§ 8. Druckeffekt. Besonders auffallend tritt der Druckeffekt bei den Wernerbanden zutage, und zwar in sehr komplizierter Weise. Während bei dem Temperatureffekt eine theoretisch zu erwartende einfache Regelmäßigkeit existiert, läßt sich hier so gut wie keine Gesetzmäßigkeit finden. Das Verhalten der einzelnen Linien ist in der Tabelle 1 eingetragen und der verwickelte Charakter des Effekts läßt sich aus den Spektrogrammen (Fig. 5) übersichtlich wahrnehmen. Es gibt verschiedene Arten der Druckempfindlichkeit: Anwachsen der

[1] Siehe G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **32**, 180, 1925.
[2] l. c.

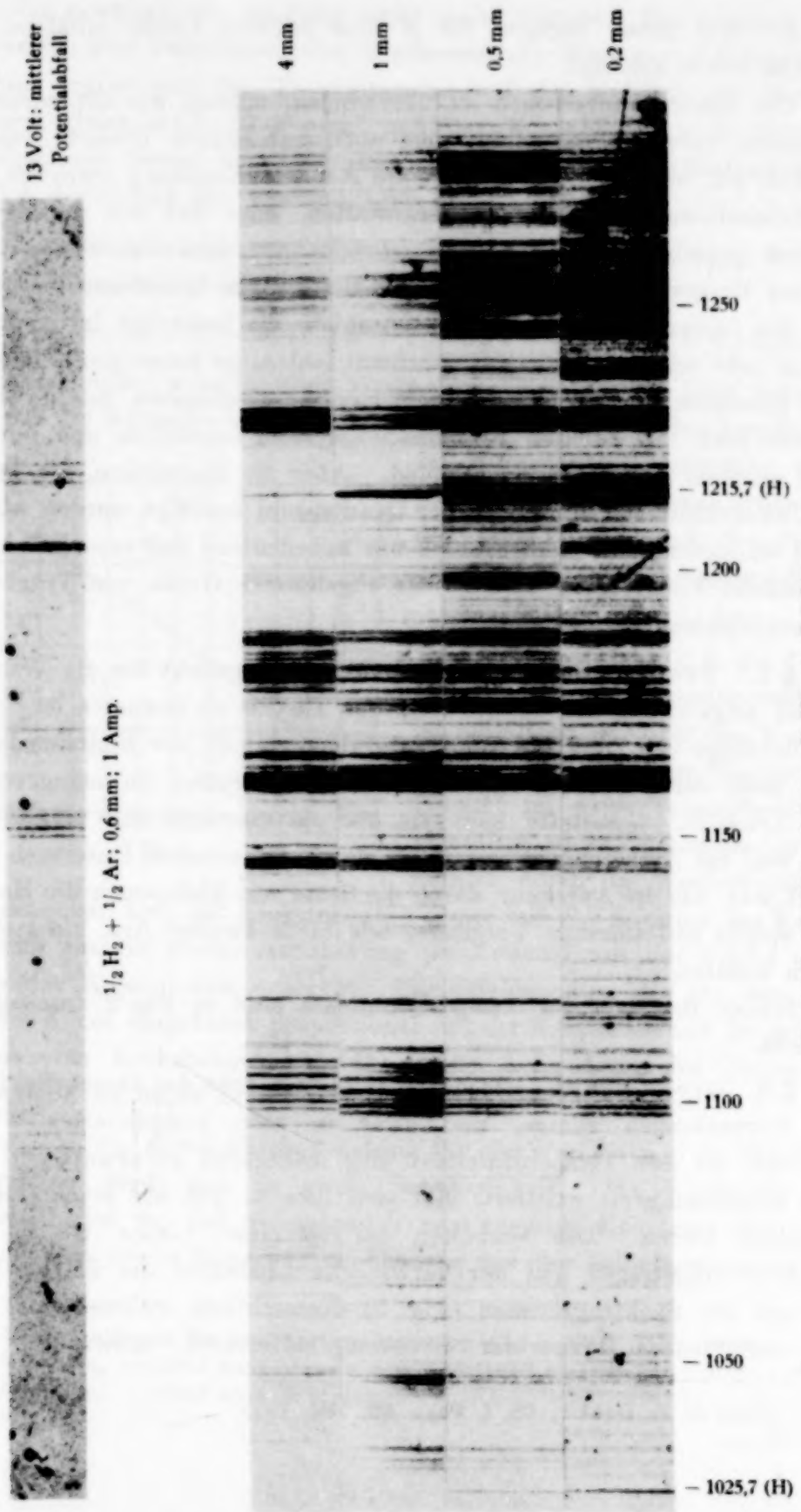


Fig. 5. H_2, 200 Volt, 1 Amp., 30 Minuten Belichtung.

relativen Intensität der Linien höherer Quantenzahl, im Gegensatz dazu das Überwiegen der Linien niedriger Quantenzahl, vollständiges Verschwinden der Linien usw., sie treten für verschiedene Banden in verschiedener Weise auf, und zwar so stark, daß das Aussehen des Spektrums ein völlig anderes wird.

Derartige singuläre Effekte sind bei anderen Gasen kaum bekannt, und es läßt sich keine theoretische Deutung dafür geben. Bei der Beschreibung der Druckabhängigkeit wurde von der Absorption abgesehen, die von den Verunreinigungen im Entladungsrohr oder im Spektrographen herstammen könnte. Wenn aber der beobachtete Druckeffekt ein nur scheinbarer Effekt wäre, so müßte die eventuell vorhandene Absorption sehr stark und von komplizierter Art sein. Für die möglichen Verunreinigungen, wie O_2, N_2, CO, ist eine solche Absorption in unserem Gebiet zurzeit nicht bekannt.

§ 9. Entladung bei niedriger Spannung. Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt zu dem Zwecke, die Wasserstoffbanden bei kleiner Spannung zu erregen. Während es in reinem Wasserstoff sehr schwer war, eine gute Intensität des Spektrums unterhalb ungefähr 20 Volt zu erreichen, konnten wir in Mischungen von Argon und Wasserstoff bei noch tieferen Spannungen arbeiten. Die Wernerbanden, die mit dem Gemisch von Argon und Wasserstoff aufgenommen wurden, sind in Fig. 5 wiedergegeben. Merkwürdigerweise treten nur diejenigen Teilbanden am stärksten auf, die mit den Kombinationen $C_0 - A_2$, $C_1 - A_4$, $C_3 - A_7$ korrespondieren.

Die Analyse von Dieke und Hopfield, durch die zwei Anregungszustände B und C mit verschiedener Anregungsenergie nachgewiesen sind, legt die Vermutung nahe, daß bei kleinen Spannungen (von der Größenordnung der Anregungspotentiale der B- und C-Zustände) die Intensität der Lymanbanden relativ größer würde. Trotzdem zeigt sich auf den Aufnahmen bei kleinen Spannungen (wie in Fig. 5 zu sehen ist), daß nur die stärkten Linien der Wernerbanden erscheinen. [Der neben der Figur angegebene Wert der Spannung (13 Volt) ist das Mittel der an den beiden Enden des Glühdrahtes gemessenen Spannungen. Die Geschwindigkeit der erregenden Elektronen kann also einige Volt verschieden sein.] Auch bei höheren Spannungen (bis 300 Volt) beobachtet man immer die Wernerbanden intensiv, die Lymanbanden dagegen ganz schwach. Man muß also daraus schließen, daß bei der gewöhnlichen Anregung mit Elektronenstoß die Anregungswahrschein-

lichkeit des B_3-Zustandes (wahrscheinlich aller B_n-Zustände) viel geringer als die der C_n-Zustände ist.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. Bohr meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihrem Fortgang immer entgegengebracht hat. Herrn Dr. S. Werner bin ich für bereitwilligste Unterstützung und wertvolle Ratschläge zu besonderem Danke verpflichtet. Gleichfalls danke ich auch den Herren Dr. Dennison, Dr. Fues, Dr. Hund und Dr. Nishina für vielfachen nützlichen Rat.

Kopenhagen, Universitetets Inst. for teoretisk Fysik, im April 1927.

Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers[1].

Von **Fr. Goos** und **P. P. Koch.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1927.)

Es wird eine Neukonstruktion beschrieben, die bei Erreichung einer Genauigkeit von etwa 1 μ für die Messung von Linienabständen ein besonders rasches und bequemes Arbeiten gestattet.

Vorbemerkung. Für photographisch-photometrische Untersuchungen standen dem Institut bisher zwei registrierende Mikrophotometer zur Verfügung, nämlich die Goossche Neukonstruktion[2] des Münchener Urphotometers[3] mit den Übersetzungen 1 : 7,7829 bzw. 1 : 46,595 und der Registrierkomparator[4] mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1.

Bei der Konstruktion dieser beiden Instrumente war der Hauptwert auf die Erreichung einer möglichst hohen Genauigkeit in der objektiven Auswertung von Linienabständen gelegt worden.

In der Tat ist es mit dem Registrierphotometer möglich, beispielsweise die Abstände zweier genügend definierter Spektrallinien auf etwa 0,1 μ (10^{-5} cm) genau zu bestimmen. Allerdings mußte dafür eine gewisse Umständlichkeit in der Handhabung — zumal bei Orientierung der Platten für die Registrierung — in Kauf genommen werden.

Die zunehmende Benutzung der beiden vorgenannten Instrumente machte den Bau eines weiteren Registrierphotometers erwünscht. Auf Grund der gemachten Erfahrungen wurde beschlossen, bei dem Neubau auf die äußerst erreichbare Genauigkeit für Längenmessungen zu verzichten und diesbezüglich eine Zehnerpotenz zu opfern. Die angestrebte und auch erreichte Genauigkeit von 1 μ für die Messung des Abstandes zweier Spektrallinien genügt für die weitaus meisten Fälle der Praxis. Dafür ließ es sich ermöglichen, die Bequemlichkeit der Handhabung um mindestens eine Zehnerpotenz zu steigern.

Auch bei dem neuen Photometer wurde die lichtelektrische Zelle als wohlbewährtes Meßorgan beibehalten. Sie hat sich in der Kompensations-

---

[1] Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Hamburg am 5. Februar 1927.

[2] Fr. Goos, ZS. f. Instrkde. **41**, 313, 1921.

[3] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912.

[4] Fr. Goos, Phys. ZS. **22**, 648, 1921.

schaltung[1] in vieljährigem Gebrauch als einwandfrei erwiesen[2]. Wenn neuerdings von Hansen[3] auf die die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle kompensierende Photozelle in der Elektrometerableitung verzichtet und an deren Stelle ein fester Widerstand gesetzt wird, so kann in diesem Rückgehen auf die ursprüngliche Münchener Schaltung — als Ableitung diente damals eine Bronsonzelle[4] — ein Vorteil nicht gesehen werden. Denn gerade in dem Ersatz des Bronsonwiderstandes durch die zweite Photozelle lag der entscheidende Fortschritt, der den Beobachter des Zwanges überhob, die Konstanz der Lichtquelle während der Registrierung aufs sorgfältigste zu kontrollieren, da bei unkompensierter Schaltung jede Schwankung in der Intensität der Lichtquelle das Meßergebnis mit dem vollen Betrag der Schwankung fälscht. Demgegenüber spielt, wie es scheint, die Möglichkeit, die Elektrometerausschläge der auf die Meßzelle fallenden Lichtintensität proportional zu machen[5], nur eine untergeordnete Rolle. Denn ob diese Proportionalität tatsächlich vorhanden ist, kann immer nur durch eine Eichung festgestellt werden, und ob die sich so ergebende Eichkurve geradlinig oder leicht gekrümmt ist, ist vom Meßstandpunkt aus unwesentlich und höchstens von ästhetischem Interesse. Vollends wenn — wie bei photographischer Photometrie unumgänglich — auf Intensitätsmarken zurückgegangen wird[6], ist die Abhängigkeit des Elektrometerausschlages von der auf die Meßzelle fallenden Lichtintensität belanglos, da dieser Zusammenhang aus dem Endergebnis, der gesuchten Intensitätsverteilung, vollkommen herausfällt.

Das Wesentliche der Neukonstruktion. Die Übersetzung zwischen dem Fortschub der auszumessenden und der die Registrierkurve aufnehmenden Platte erfolgt mit Hilfe eines Stahlbandmechanismus. Als Übersetzungsverhältnisse wurden die Werte etwa 1 : 1; 1 : 2; 1 : 6 und 1 : 40 gewählt. Die drei letzteren sind während des Registrierens beliebig gegeneinander auswechselbar. Eine derartige Auswechselbarkeit der Übersetzungen während des Registrierens hat sich vielfach als erwünscht herausgestellt, beispielsweise wenn in einem längeren auszumessenden Spektrum nur einzelne Partien genauer untersucht werden sollen.

---

[1] P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 706 u. ff. 1912.
[2] Handbuch der physikalischen Optik von Gehrcke **1**, 68, 1926.
[3] G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 570, 1925.
[4] Ann. d. Phys. **39**, 708, 1912.
[5] Siehe dazu auch H. Beutler, ZS. f. Instrkde. **47**, 61, 1927.
[6] J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 97, 1899; P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909.

Die auszumessende Platte kann bis zu 24 cm lang sein bei 9 cm Breite. Der Plattentisch ist für 24-cm-Verschiebung eingerichtet. Die Registrierplatte hat die Dimensionen $24 \times 9\,\text{cm}^2$.

Besonderer Wert wurde auf die Sicherheit, Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Orientierung der auszumessenden Platte gelegt. Deshalb ist die Anordnung so getroffen, daß sämtliche zur Vornahme der Orientierung benötigten Stellvorrichtungen vom Sitz des Beobachters aus bedient werden können. Der ganze Orientierungsvorgang erfolgt am projizierten Bild, sowohl der auszumessenden Platte, als auch des die Registrierkurve aufzeichnenden Elektrometerfadens und ist in wenigen Sekunden zu erledigen.

Auch während der Registrierung selbst sind die genannten Bilder dauernd sichtbar, so daß das Fortschreiten der Messung ohne Störung des Meßvorganges verfolgt werden kann. Der Schwarzschild-Villigersche Fehlereinfluß[1]), dessen Beseitigung das Anbringen einer schmalen Blende dicht vor der auszumessenden Platte erfordert und dadurch die Projektion eines größeren Stückes der Umgebung verhindert, ist dabei durch einen dieses vermeidenden Kunstgriff (s. u. S. 859) unschädlich gemacht.

Die Batterien für Photozellen und Elektrometerschneiden sind auf das Instrument aufmontiert. Ebenso der die Registriervorrichtung betätigende Elektromotor. Dadurch ist der ganze Apparat transportabel. Zur Inbetriebsetzung ist nur der Anschluß eines Steckers an die Lichtleitung nötig, der der Strom für Lichtquelle und Elektromotor entnommen wird. Infolge der Kompensation der Photozellen sind ja, wie bemerkt, Schwankungen des Stromes in der Lichtquelle ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.

Einzelheiten. Eine Ansicht der Neukonstruktion zeigt die Fig. 1. Der Apparat beansprucht eine Grundfläche von $50 \times 135\,\text{cm}^2$.

Der das Übersetzungsverhältnis festlegende Bandmechanismus liegt im wesentlichen zwischen den Schienen 1 und 2. Sein Hauptteil ist ein Sektor 3, der von Hand oder mit einem Elektromotor angetrieben werden kann. Der Sektor trägt vier Kreisbogenstücke von verschiedenem Radius, auf die sich die Stahlbänder abwickeln. An diese kann der Tisch 4 für die auszumessende Platte angekoppelt werden. Der Tisch 5 der Registrierplatte ist dauernd mit dem größten Sektorradius verbunden, dessen in sich selbst zurücklaufender Stahlbandmechanismus an das Elektromotorgetriebe an- und abkoppelbar ist. Soll das Instrument als Komparator mit dem

[1] K. Schwarzschild und W. Villiger, Astrophys. Journ. **23**, 284, 1906; P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 860 bis 861, 1909.

Übersetzungsverhältnis 1 : 1 dienen, so werden die beiden senkrecht übereinanderliegenden Plattentische durch ein festes Gestänge verbunden.

Die Konstanz des Übersetzungsverhältnisses wurde nach dem von dem einen von uns[1] beschriebenen Verfahren durch Registrierung eines genau bekannten, in 0,5 mm geteilten Maßstabes geprüft.

Dabei ergaben sich die Übersetzungsverhältnisse bzw. zu 1 : 1,000; 1 : 2,001; 1 : 6,061; 1 : 39,78. Der wahrscheinliche Fehler der Lage eines registrierten Maßstabstriches, bezogen auf den registrierten Maßstab selbst, beträgt für alle Übersetzungen und über die ganze 24 cm lange Registrierplatte hinweg weniger als ein tausendstel Millimeter. Dabei aber ist zu

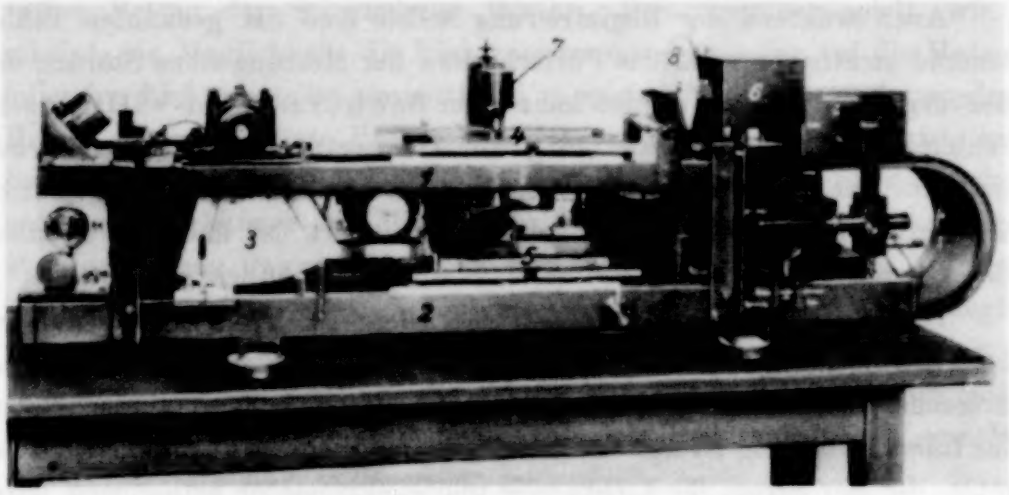


Fig. 1.

beachten, daß bei der Ausmessung über so große Längen die Schichtverzerrungen der photographischen Platte die Registriergenauigkeit schon beeinträchtigen können.

Der optische Strahlengang ist so eingerichtet, daß das Licht für die Beleuchtung und Projektion der auszumessenden Platte, für die Meßphotozelle (im Kasten 6), ferner für die Ableitungsphotozelle und schließlich für die Beleuchtung und Projektion des Elektrometerfadens von einer einzigen Lampe aus geliefert wird.

Das Mikroskop 7 bildet die auszumessende Platte etwa 18 fach vergrößert auf die mit auswechselbaren Blenden versehene Projektionswand 8 ab, hinter der im Kasten 6, wie schon erwähnt, die Meßphotozelle sich befindet. Dadurch kann mit einem Blick festgestellt werden, von welcher Stelle der auszumessenden Platte Licht auf die Photozelle trifft.

---

[1] Fr. Goos, ZS. f. Instrkde. **41**, 321, 1921.

Zur Ausschaltung des Schwarzschild-Villigerschen Fehlereinflusses wird mittels der die auszumessende Platte beleuchtenden Optik eine Gelbscheibe mit passend dimensioniertem Schlitz (Vorspalt) am Ort der auszumessenden Platte abgebildet. Das Mikroskopobjektiv entwirft davon ein vergrößertes Bild auf die oben beschriebene Projektionswand 8, und zwar derart, daß der Schlitz in der Gelbscheibe gerade auf den Spalt vor der Photozelle fällt. Der Vorspalt ist dabei so gewählt, daß sein Bild etwas breiter und länger ausfällt als der Hauptspalt in der Projektionswand.

Wenn nun — und darin besteht das Wesen des zu eliminierenden Fehlereinflusses — Licht aus der Umgebung der zu photometrierenden Stelle auf das Mikroskopobjektiv fällt, von dessen Frontlinse usw. auf die betrachtete Stelle zurückreflektiert wird und so deren Schwärzung je nach der Schwärzung der Umgebung mehr oder minder verringert, so ist dieses Licht aus der Umgebung bei Benutzung der Gelbscheibe für die Photozelle wirkungslos, da diese nur auf den blauen Teil des Spektrums reagiert, für gelbes Licht also blind ist.

Eine Nachprüfung ergab in der Tat, daß der Fehlereinfluß unter Benutzung der Gelbscheibe verschwindet, während die Projektion der auszumessenden Platte auf den Schirm für die visuelle Beobachtung in keiner Weise beeinträchtigt wird.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, 19. Juli 1927.

Die Absorptionsspektra einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz.

Von **Rudolf Hilsch** in Göttingen[1].

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1927.)

Die Phosphore werden als Einkristalle aus dem Schmelzfluß hergestellt und ihre Absorptionsspektra mittels lichtelektrischer Photometrie ausgemessen. Die als „wirksame Metalle" zugefügten Tl- und Pb-Ionen geben sehr scharfe, zur Phosphoreszenzerregung führende Absorptionsbanden, die sich in vielen Fällen von einem klar durchsichtigen Grund abheben.

§ 1. Aufgabe. Bei der Untersuchung der Phosphoreszenzvorgänge hat man naturgemäß die Lichtemission als den wesentlichsten Indikator benutzt. Demgegenüber haben Gudden und Pohl[2] einen andern Standpunkt geltend gemacht. Sie haben bei der Kristallphosphoreszenz die Vorgänge der Lichtabsorption in den Vordergrund gestellt, insbesondere diejenigen, die sich in Kristallen als lichtelektrische Primärströme beobachten lassen. Gudden und Pohl[3] haben mehrfach die Ansicht ausgesprochen, die Lichtemission der Phosphoreszenz sei gewissermaßen eine Nebenerscheinung, die charakteristische, sehr weit verbreiteten Absorptionsvorgänge in Kristallen unter besonderen Zusatzbedingungen begleiten könne.

Für die Untersuchung der Lichtabsorption, sei es auf optischem, sei es auf elektrischem Wege, sind die bekanntesten Phosphore, die insbesondere von Becquerel und Lenard erforschten Sulfid-Phosphore, aus zwei Gründen wenig geeignet. Erstens liegen die Sulfid-Phosphore nur in Form mikrokristalliner oder gar nur gesinterter Pulver vor, und zweitens befinden sich die zur Erregung führenden Absorptionsgebiete der „wirksamen Metalle" fast ausschließlich in den Spektralgebieten, in denen das Grundmaterial, das Metall-Sulfild, bereits eine erhebliche Eigenabsorption besitzt. Infolgedessen hebt sich höchstens das langwelligste Absorptions- bzw. Erregungsmaximum noch leidlich von dem Anstieg der kontinuierlichen ultravioletten Eigenabsorption des Grundmaterials ab. Man vergleiche beispielsweise die Absorptions-Spektrogramme von B. Walter[4] in Hamburg, der als erster die Erregungsbanden der Sulfid-Phosphore mit selektiven optischen Absorptionsbanden identifiziert hat.

---

[1] Göttinger Dissertation.

[2] R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **21**, 1, 1924.

[3] R. Gudden und R. Pohl, ebenda **35**, 243, § 7, 1925.

[4] B. Walter, Phys. ZS. **13**, 6, 1912.

Noch besser erläutert man das Gesagte durch graphische Darstellung von Absorptionsmessungen, die Lenard an Sulfid-Phosphoren ausgeführt hat. Die Fig. 1 zeigt mit Kurve A nach Lenards Zahlen den Gang des direkt ausgemessenen Absorptionskoeffizienten eines ZnSCu γ-Phosphors[1]. Unter dies Absorptionsspektrum A sind dann, ebenfalls nach Lenards eigenen Angaben, die beiden Erregungsbanden d_2 und d_3 gezeichnet, wie man sie nicht durch Absorption, sondern durch Beobachtung der Phosphoreszenzemission ermittelt. Man sieht, daß sich an dem mikrokristallinen ZnSCu γ-Phosphor Lenards nicht einmal eine Abtrennung des ersten optischen Absorptionsstreifens (d_2) erreichen ließ, weil das Grundmaterial, also das Zink-Sulfid, zwischen den beiden Absorptionsstreifen d_2 und d_3 viel zu stark absorbiert. Das gleiche gilt von den übrigen Phosphoren, an denen Lenard die Absorption auf direktem optischen Wege auszumessen versucht hat. Infolgedessen hat man sich bisher darauf beschränken müssen, für quantitative Untersuchungen die Absorptionsbanden eines Phosphors indirekt auf dem Umwege über die Phosphoreszenzemission zu ermitteln. Das hat Rupp[2] erfolgreich für eine Reihe von Sulfid- und Oxyd-Phosphoren durchgeführt. Doch ermittelt man auf diese Weise nur diejenigen Absorptionsbanden, die zur Phosphoreszenzemission führen, nicht aber die anderen, die nach Guddens und Pohls Ergebnissen ohne anschließende Emission verlaufen.

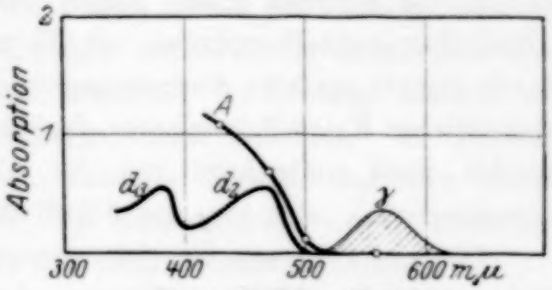


Fig. 1. ZnSCu-γ-Phosphor.

A Absorptionskoeffizient in willkürlichen Einheiten. γ Emissionsbande des Phosphors, schematisch. $d_2 d_3$ Erregungsverteilung des Phosphors, schematisch.

Die erstgenannte der beiden Schwierigkeiten, die mikrokristalline Form der Phosphore, vermeidet man mit Hilfe der Alkali-Halogenid-Phosphore. Pohl und Rupp[3] haben kürzlich in dem Max Wien-Festheft der Annalen berichtet, daß sich Alkali-Halogenid-Phosphore mit hohem optischen Nutzeffekt in Form großer, klarer, einheitlicher Kristalle (z. B. in Würfeln bis zu einigen Zentimetern Kantenlänge) herstellen lassen. Es galt jedoch noch die zweite Aufgabe zu lösen: Die Ermittlung solcher

[1] P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 13. Okt. 1914, Seite 11. Als Ordinaten der Kurve A sind in Fig. 1 die Logarithmen der reziproken, von Lenard mitgeteilten Durchlässigkeitswerte J_a aufgetragen.

[2] E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **72**, 81, 1923.

[3] R. Pohl und E. Rupp, ebenda (4) **81**, 1161, 1926.

Zusätze „wirksamer Metalle", deren Absorptionsbanden erheblich langwelliger liegen, als die des Grundmaterials, also hier der Alkali-Halogenide.

Der Gesichtspunkt, unter dem hier zu suchen war, ist durch die enge, von Gudden und Pohl[1] gefundene Verknüpfung von Phosphoreszenz und lichtelektrischer Leitung gegeben: Es müssen solche Schwermetall-Kationen in das Alkali-Chlorid-Gitter eingebaut werden, die mit Halogen-Ionen zusammen zur lichtelektrischen Leitung führen. Es sind das nach dem bekannten Zusammenhang von lichtelektrischer Leitung und Brechungsindex insbesondere die Kationen von Pb und Tl.

Die starke Erhöhung des Brechungsindex von Gläsern durch Zusätze von Pb und Tl ist allgemein bekannt. Es darf vielleicht daran erinnert werden, daß nach der Dissertation von W. Heintze Pb sogar schon in Bindung mit dem CO_3-Anion lichtelektrische Leitung ergibt[2]. Demgemäß besteht die Aufgabe dieser Arbeit darin, das Absorptionsspektrum von Alkali-Halogenid-Phosphoren mit Tl und Pb als „wirksamen Metallen" durch direkte optische Ausmessung zu ermitteln, um so zu großen, klaren, einheitlichen Kristallphosphoren zu gelangen, deren selektive Absorptionsbanden noch weitgehend von der ultravioletten Eigenabsorption des Grundmaterials, also hier der Alkali-Halogenide, abgehoben sind.

Die eingebürgerte Bezeichnungsweise „wirksame Metalle" kann zu Mißverständnissen führen. Darum sei ausdrücklich bemerkt, daß überall, wo Tl und Pb als wirksame Metalle bezeichnet werden, positiv geladene Ionen des Tl und Pb gemeint sind. Über die Art ihres Einbaus ins Gitter ist noch nichts sicheres bekannt. Die einfachste Annahme ist wohl die, daß die Ionen in vereinzelten Stellen statt eines Alkalikations eingebaut werden. Dabei muß offen bleiben, ob das an jeder beliebigen Stelle des Gitters möglich ist, oder nur an Fehlstellen im Gitterbau, inneren submikroskopischen Sprüngen usw.

§ 2. Herstellung der Kristallphosphore. Bevor an die Herstellung der Kristallphosphore gegangen werden konnte, mußte die Aufgabe gelöst werden, das Grundmaterial, also die Alkali-Halogenide, in dem Reinheitsgrad zu beschaffen, der die Kristalle bis praktisch an die Grenze ihrer konstitutionellen Eigenabsorption durchlässig macht. Diese Aufgabe ist vor kurzem von mir in einer besonderen Voruntersuchung behandelt worden, auf die ich hier zurückweisen darf[3]. Als Schmelzgut wurden stets die reinsten der dort beschriebenen Alkali-Ha-

[1] R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 42, 1923.
[2] W. Heintze, ebenda **15**, 339, 1926.
[3] Rudolf Hilsch, ebenda **44**, 421, 1927.

logenid-Präparate benutzt. Es muß insbesondere betont werden, daß „de Haënsgarantiert reine Reagenzien mit Analysenschein“ sich hier als außerordentlich wertvoll erwiesen haben. Die als Schmelzgut benutzten Alkali-Halogenide waren durchweg so rein, daß aus ihnen ohne Zusatz hergestellte Kristalle sowohl im Sichtbaren wie im Ultravioletten nur noch eine verschwindend kleine Phosphoreszenz aufwiesen, die in keiner Weise mehr störte.

Das „wirksame Metall“, also Tl oder Pb, wurde dem mikrokristallinen Schmelzgut entweder als Chlorid oder Nitrat zugesetzt. Wie zu erwarten, kam es auf die Natur des Anions nicht an, da ja die Zersetzung der zugefügten Schwermetallsalze schon vor der Schmelztemperatur eintrat.

Die Herstellung der Kristalle aus dem Schmelzfluß erfolgte nach dem Verfahren, das Dr. Kyropoulos[1] für diesen Zweck im hiesigen Institut ausgearbeitet hat. Die Güte der Kristalle wurde durch den Zusatz der „wirksamen Metalle“ nicht merklich beeinflußt. Allerdings handelt es sich auch nur um winzige Beimengungen dieses Zusatzes. Es wurden nur einige Hundertstel Gramm des „wirksamen Metalls“ auf etwa 100 g des Alkali-Halogenides hinzugefügt. Die Konzentration des „wirksamen Metalls“ im Schmelzfluß zählte also nur nach Zehntel Promillen.

§ 3. Optische Versuchsanordnung. Die Absorptionsspektren wurden mit lichtelektrischer Photometrie ausgemessen. Das erforderliche monochromatische Licht wurde mittels eines Doppelmonochromators gewonnen. Als Lichtquelle dienten sowohl die Quecksilberbogenlampe, wie Funken zwischen verschiedenen Metallen. Ein Teil des monochromatischen Lichtes fiel durch die plattenförmig geschnittenen und polierten Kristallphosphore in eine Natrium-Photozelle nach Elster und Geitel. Ein seitlich abgezweigter Teil des Lichtes fiel in eine gleich gebaute Vergleichszelle. Die jede der beiden Photometerzellen durchfließenden Elektrizitätsmengen wurden mit je einem 1-Fadenvoltmeter bestimmt. Dabei mußten natürlich Störungen der Elektrometer und der Zuleitungen durch elektrische Schwingungen von Seiten der Funkenstrecke sorgfältig ausgeschaltet werden. Sieb- und Irisblenden erlaubten in jedem Falle die Einstellung bequemer Lichtintensitäten.

Die Reflexionsverluste an Vorder- und Rückseite der plattenförmigen Kristallphosphore wurden in bekannter Weise stets dadurch eliminiert, daß zwei aus dem gleichen Kristall geschnittene Platten mittels einer

[1] Sp. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926.

Schlittenführung abwechselnd in den Strahlengang gebracht wurden, oder daß eine Vergleichsmessung gegen einen bis 186 mμ völlig durchsichtigen Kristall aus natürlichem Steinsalz ausgeführt wurde. Die Tabelle 1 gibt das vollständige Beispiel einer Meßreihe.

Tabelle 1. Thallium in KBr.
(Konzentration: 0,04 %.)
Messung 78. Kristall 61. Kristalldicke 0,6 mm.
Vergleichskristall: Natürliches Steinsalz ohne Absorption.
Elektrometerausschlag in Skalenteilen.

λ in mμ		J_1 nat. NaCl	J_2 KBr + Tl	J_1 nat. NaCl	J_2 KBr + Tl	J_1 nat. NaCl	$\log \frac{J_1}{J_2}$	$K\ mm^{-1} = \frac{1}{d} \ln \frac{J_1}{J_2}$
Funken von	Al 186	undurchlässig						
	Al 193							
	Al 199	27,5	1,2	27,5	0,8	27,5	1,44	5,53
	Zn 203	30,0	8,5	30,0	8,5	30,0	0,548	2,11
	Zn 206	30,0	1,8	30,2	2,0	20,8	1,20	4,60
	Zn 210	34,5	1,6	35,5	1,8	34,6	1,34	5,14
	Cd 214	35,5	2,0	36,0	1,6	36,2	1,30	5,00
	Cd 219	30,0	12,0	29,0	11,5	29,0	0,400	1,54
	Cd 226	33,0	23,5	33,0	23,5	32,0	0,138	0,529
	Cd 232	34,0	31,0	34,0	32,5	37,0	0,042	0,161
Quarzlampe	Hg 238	32,5	30,0	31,8	30,0	32,6	0,032	0,123
	Hg 248	31,0	29,5	32,0	29,8	30,5	0,022	0,084
	Hg 254	30,0	26,5	30,0	26,0	30,0	0,059	0,226
Funke	Cd 257	28,0	10,0	27,5	10,0	27,5	0,042	1,70
Quarzlampe	Hg 265	31,0	11,7	31,0	11,8	32,0	0,426	1,64
	Hg 270	34,5	26,5	34,0	25,5	33,5	0,116	0,400
	Hg 275	34,0	32,0	35,0	33,2	35,5	0,029	0,111
	Hg 280	27,5	26,5	27,0	26,0	27,0	0,015	0,057
	Hg 289	31,5	30,8	32,0	30,8	31,7	0,013	0,050
	Hg 302	29,0	28,8	29,0	28,5	28,9	0,005	0,019
	Hg 313	29,2	28,9	29,1	29,2	28,8	0,000	0,000

Sehr wesentlich für die gute Reproduzierbarkeit der Messungen war natürlich die gute Politur der Kristalle. Die technischen Einzelheiten sind bereits in der erwähnten Voruntersuchung beschrieben worden[1]. Die polierte Oberfläche ließ sich durch einen einfachen Kunstgriff über viele Tage in einwandfreiem Zustand erhalten: Der Kristallträger und der ihn führende Schlitten wurden durch ein umwickeltes Widerstandsband elektrisch dauernd etwa 10° über Zimmertemperatur erwärmt gehalten.

§ 4. Die Meßergebnisse. Die Meßergebnisse sind in fünf Bildern graphisch dargestellt. Die angegebenen Konzentrationen sind obere Grenz-

[1] Rud. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.

werte. Sie stellen die Konzentration des Schwermetallzusatzes im Schmelzfluß dar. Die in das Kristallgitter mit eingebaute Menge des Schwermetalls ist sicher geringer. Nach vorläufigen Analysen ist sie noch mindestens 50 mal kleiner.

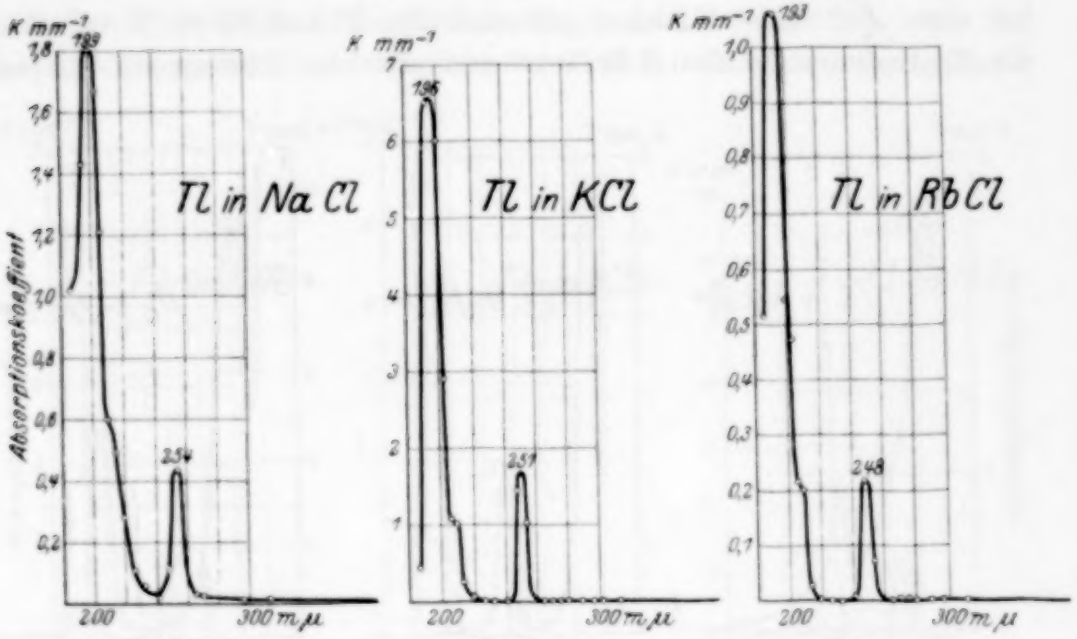


Fig. 2a. Konzentration 0,1 %, Schichtdicke 1,5 mm, Kristallnummer 57

Fig. 2b. 0,04 %, 0,4 mm, 42

Fig. 2c. 0,01 %, 1,05 mm, 53

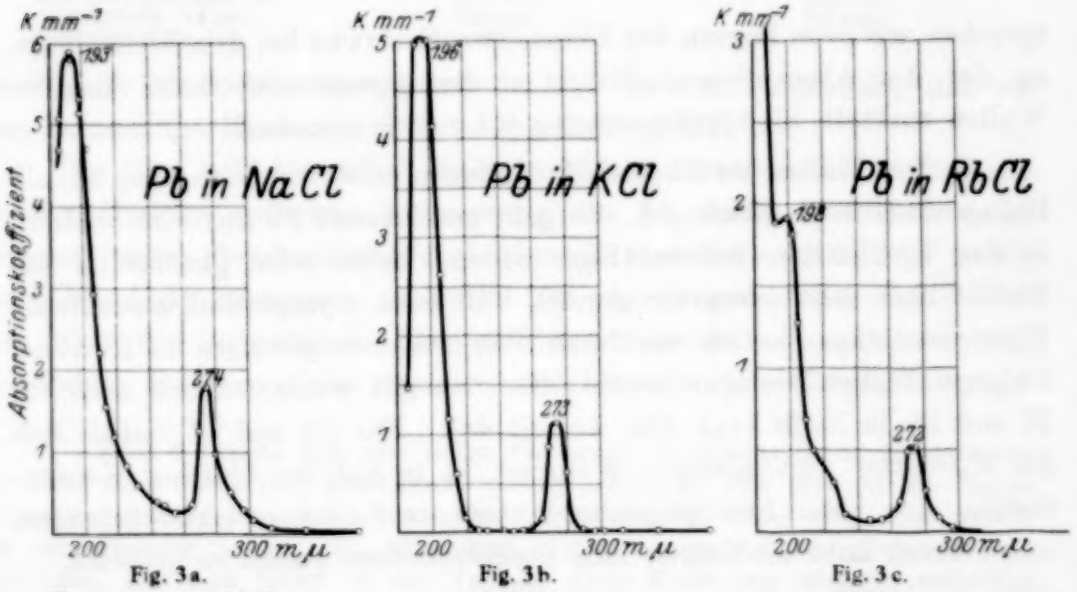


Fig. 3a. Konzentration 0,04 %, Schichtdicke 0,45 mm, Kristallnummer 56

Fig. 3b. 0,03 %, 0,45 und 2,4 mm, 54

Fig. 3c. 0,02 %, 0,5 mm, 90

Den hier mitgeteilten Messungen entnehmen wir folgendes:

1. Nach Fig. 2 und 3 liegt bei den Chloriden das Absorptionsspektrum der „wirksamen Metalle“ erheblich langwelliger als die Eigenabsorption des Grundmaterials. Denn die Eigenabsorption von NaCl beginnt erst bei 172 mμ. die des KCl bei 181 mμ und die des RbCl bei etwa 190 mμ [1]. Gleiches gilt auch für Tl und Pb in KBr; denn die Eigenabsorption des KBr setzt erst etwa bei 206 mμ ein. (Dabei

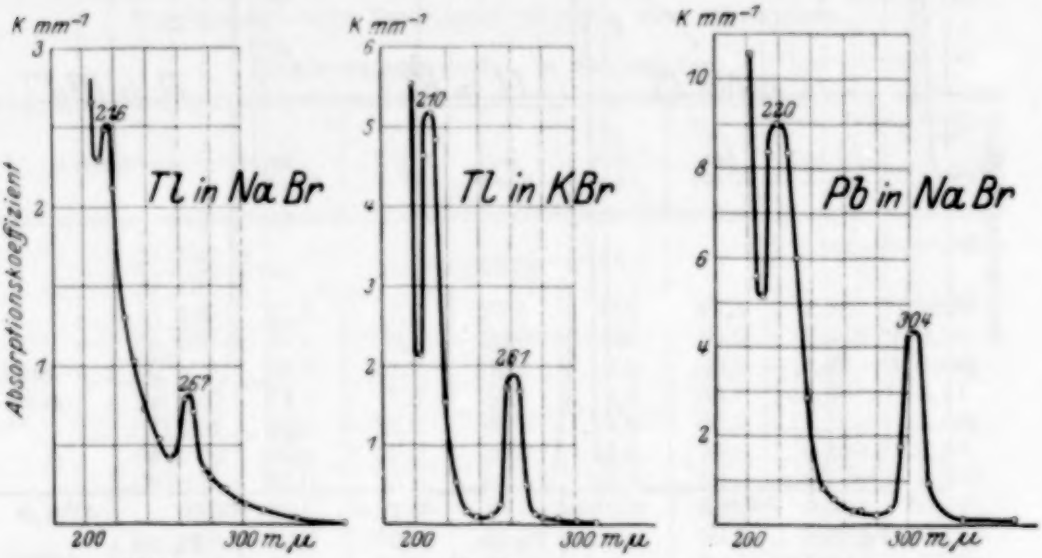


Fig. 4a. Konzentration 0,04 %, Schichtdicke 0,5 mm, Kristallnummer 1065

Fig. 4b. 0,03 %, 0,6 mm, 61

Fig. 4c. 0,005 %, 0,3 mm, 1091

sprechen wir vom Beginn der Eigenabsorption etwa bei der Wellenlänge, an der der Absorptionskoeffizient $\varkappa$, der asymptotisch nach längeren Wellen ausläuft, die Größenordnung 0,1 mm^{-1} erreicht.)

2. Der Einbau der Tl- und Pb-Kationen erfolgt nicht in allen Alkali-Halogenid-Gittern gleich gut. So geht anscheinend Pb nur noch schlecht in das RbCl-Gitter herein (Fig. 3c), und dabei wird gleichzeitig das RbCl-Gitter selbst derartig gestört, daß seine asymptotisch auslaufende Eigenabsorption ähnlich wie durch Temperatursteigerungen in Richtung längerer Wellen verlagert wird. Gleiches gilt wahrscheinlich auch für Tl und Pb in NaBr (vgl. Fig. 4a mit 4c). Für Pb und Tl verhält sich das KJ-Gitter verschieden. Während Tl in KJ bei üblicher Konzentration eine hohe Absorptionsbande hervorruft, ist es nicht gelungen, selbst durch hohe Pb-Zusätze eine ausgesprochene Bande zu erhalten.

[1] Rud. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.

3. Die beobachteten Absorptionsspektra bestehen in den untersuchten Spektralbereichen bei den Chloriden und Bromiden sowohl beim Tl wie beim Pb praktisch aus zwei scharfen Banden, die durch einen völlig durchsichtigen Zwischenraum voneinander getrennt sind.

Bei den Chloriden und Bromiden in Fig. 2, 3, 5 und 6 hebt sich auch das kurzwellige Absorptionsmaximum noch überall klar von der Eigenabsorption des Grundmaterials ab. Erst bei dem Jodid des Kaliums

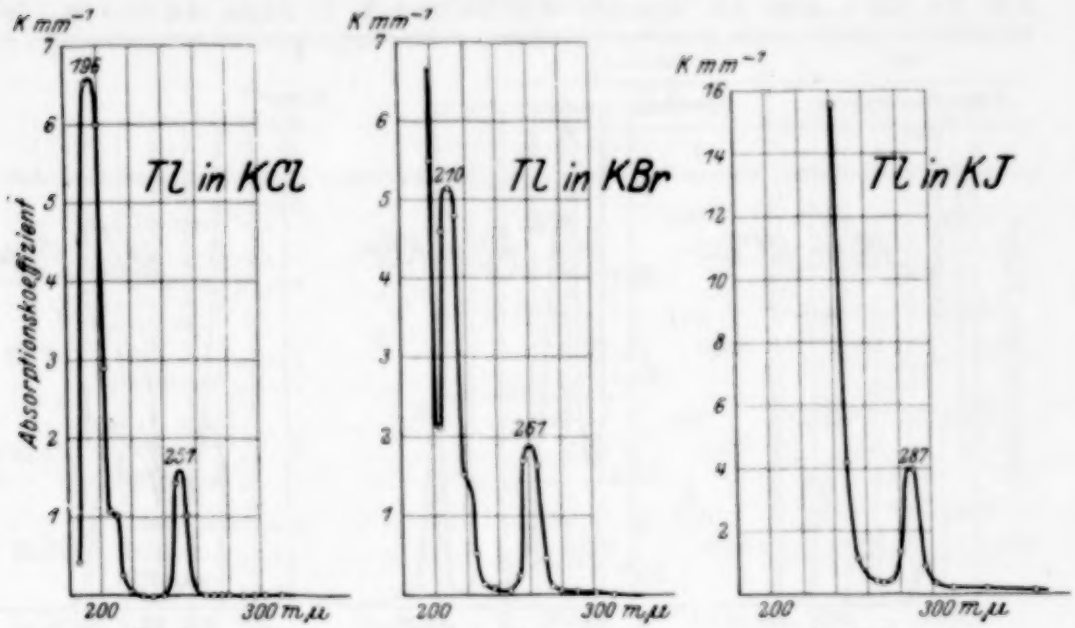


Fig. 5a. Konzentration 0,04 %, Schichtdicke 0,4 mm, Kristallnummer 42

Fig. 5b. 0,03 %, 0,6 mm, 61

Fig. 5c. 0,03 %, 0,7 mm, 63

in Fig. 5c ist die Eigenabsorption des KJ so weit vorgerückt, daß sie das kurzwellige Maximum nicht mehr erkennen läßt [1].

Der hier mit den Alkali-Halogenid-Phosphoren erzielte Fortschritt in der direkten optischen Ausmessung des Absorptionsspektrums zeigt sich am besten durch einen Vergleich etwa der Kurve *A* in Fig. 1, die nach Lenards Messungen an Sulfid-Phosphoren gezeichnet war. Was den Wert der mitgeteilten Absorptionskoeffizienten anlangt, so stellen die Zahlen keineswegs die erreichten Höchstwerte dar. So gab beispiels-

[1]) Beim KJ kann man also schon die zweite Absorptionsbande des gelösten Tl nicht mehr durch eine Absorptionsmessung ermitteln, weil sich ihr die Eigenabsorption des Grundmaterials, also des KJ, überlagert. Hier muß man wieder zu dem Ausweg greifen, die Absorption rückwärts aus der Phosphoreszenz zu schließen, und man findet in der Tat auf diese Weise den Absorptionsstreifen zwischen 219 mμ und 248 mμ, also in dem Bereich, in dem er nach Analogie der Fig. 5a und b zu erwarten ist.

weise eine Messung an einem NaBr-Kristall mit 0,04% Pb-Zusatz schon in seinem langwelligen Absorptionsstreifen bei 304 mμ einen Wert $\varkappa = 8{,}3\ \mathrm{mm}^{-1}$. Eine spätere Arbeit wird auf die erreichbaren Höchstwerte näher eingehen.

4. Das Kation des Grundmaterials ist auf Gestalt und Lage der Absorptionsstreifen von nur ganz untergeordnetem Einfluß. Man vergleiche die Absorptionsstreifen des Tl für die Chloride von Na, K und Rb in Fig. 2a bis c, oder die Bromide von Na und K in Figur 4a und b. In

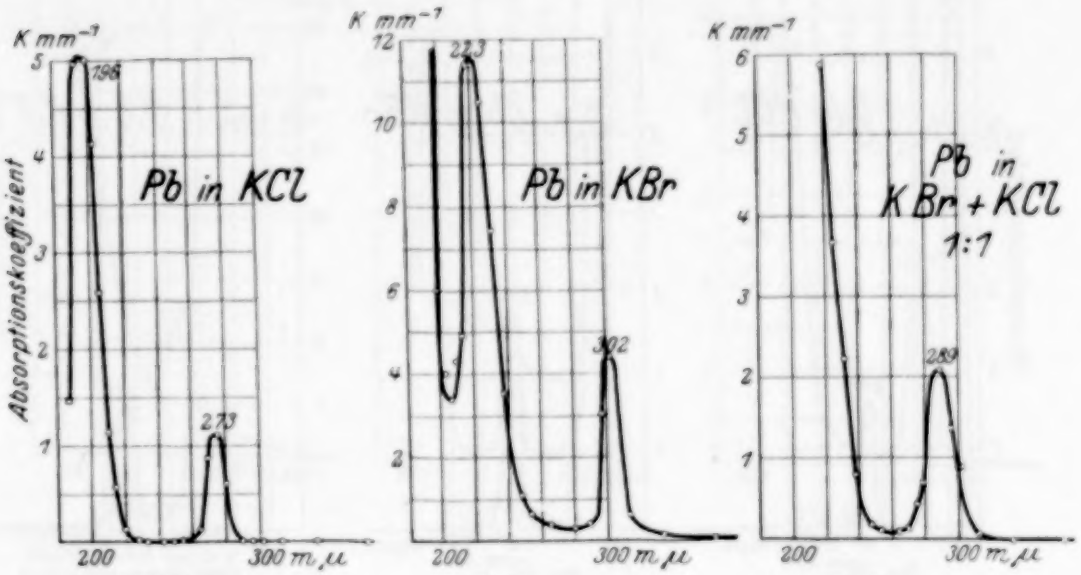


Fig. 6a. Konzentration 0,03 %, Schichtdicke 0,45 und 2,4 mm, Kristallnummer 54

Fig. 6b. 0,03 %, 0,6 mm, 62

Fig. 6c. 0,03 %, 0,4 mm, 1029

gleicher Weise zeigt sich der sehr geringe Einfluß des Kations des Grundmaterials für Pb in den Chloriden des Na, K und Rb in Fig. 3a bis c oder in den Bromiden bei einem Vergleich der Fig. 4c mit 6b. Es wird die nächste Aufgabe sein, zu untersuchen, ob der kleine noch vorhandene Einfluß des Grundmaterialkations verschwindet, sobald man den Brechungsindex bzw. die Dispersion der verschiedenen Alkali-Halogenide berücksichtigt.

5. Ein Wechsel des Anions im Grundmaterial verschiebt das Absorptionsspektrum systematisch, und zwar verschiebt es sich beim Übergang Chlor–Brom–Jod in Richtung längerer Wellen. Man vergleiche Fig. 5a bis c und 6a bis c. Dabei gibt überraschender Weise ein Phosphor, dessen Grundmaterial Chlor- und Brom-Ionen in gleicher Anzahl enthält, einen Absorptionsstreifen, der zwischen dem in reinem Bromid und reinem

Chlorid beobachteten liegt. Ist auch in dem Mischkristall das Absorptionsmaximum bei 289 mμ merklich breiter, als bei den entsprechenden Kristallen nur einer Anionenart, so kann man trotzdem das Maximum im Mischkristall nicht als eine einfache Überlagerung der beiden Einzelmaxima deuten.

Zum Schluß werden die wichtigsten Zahlen in Tabelle 2 noch einmal zusammengestellt:

Tabelle 2.

		Thallium		Blei	
		Absorptionsbande		Absorptionsbande:	
		a	b	a	b
NaCl	λ in mμ	254	199	274	193
	Volt	4,87	6,20	4,50	6,40
	Differenz	1,33		1,90	
KCl	λ in mμ	251	196	273	196
	Volt	4,92	6,30	4,52	6,30
	Differenz	1,38		1,78	
RbCl	λ in mμ	248	193	272	198
	Volt	4,98	6,40	4,54	6,23
	Differenz	1,42		1,69	
NaBr	λ in mμ	267	216	304	220
	Volt	4,63	5,72	4,06	5,60
	Differenz	1,09		1,54	
KBr	λ in mμ	261	210	302	223
	Volt	4,73	5,88	4,09	5,54
	Differenz	1,15		1,45	
KJ	λ in mμ	287	nicht	nicht	
	Volt	4,30	meßbar	herstellbar	

Es ist bisher noch nicht gelungen, die auf diese Weise in Absorption optisch nachgewiesenen Energiestufen einwandfrei mit irgendwelchen chemischen Energiestufen in Zusammenhang zu bringen. Diese Arbeit beschränkt sich absichtlich auf eine Mitteilung der gesicherten Tatsachen.

§ 5. Die Absorptionsbanden als Erregungsgebiete der Alkali-Halogenid-Phosphore. Es ist bisher immer nur von den Absorptionsbanden der untersuchten Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz die Rede gewesen, ohne daß die Lichtemission dieser Phosphore erwähnt worden ist, abgesehen von einer Anmerkung auf S. 867 Das ist absichtlich geschehen. Denn, wie eingangs erwähnt, ist die Lichtemission ein Begleitvorgang, der den für die Phosphoreszenz charakteristischen Absorptionsvorgang begleiten kann, aber nicht muß. — Es ist jedoch zu bemerken, daß alle in dieser Arbeit erwähnten Phosphore

auch eine Lichtemission zeigen, die sich bei geeigneter Konzentration durchaus mit der lichtstarker Sulfid-Phosphore messen kann. Die Erregung dieser Lichtemission erfolgt ausschließlich in den Banden, die in Fig. 2 bis 6 verzeichnet sind.

Die spektrale Ausmessung der Emission bildet den Gegenstand noch nicht abgeschlossener Untersuchungen der Herren Witte und Fesefeldt. Dabei wird gleichzeitig die Zahl der beteiligten „Dispersionselektronen" untersucht, die Herr Bredig durch Beobachtung der anomalen Dispersion der Alkali-Halogenid-Phosphore im Gebiet der Absorptionsbanden ermittelt.

Zusammenfassung. Bei den bekannten Sulfid-Phosphoren überlagert die Absorption des Grundmaterials sich den selektiven Absorptionsbanden, die von den im Grundmaterial eingesprengten „wirksamen Schwermetallen" herrühren. Bei den Alkali-Halogenid-Phosphoren mit Zusatz von Thallium- und Bleiionen (Konzentration im Schmelzfluß etwa 10^{-4}) fällt dieser Übelstand fort, man findet Absorptionsbanden des „wirksamen Metalls" erheblich langwelliger als die Eigenabsorption des Grundmaterials, die sich scharf zwischen völlig durchsichtigen Spektralgebieten abheben. Dadurch wird die Untersuchung der zur Phosphoreszenz führenden Lichtabsorption erheblich vereinfacht, zumal die Alkali-Halogenid-Phosphore im Gegensatz zu den Sulfid-Phosphoren in Form großer, einheitlicher Kristalle hergestellt werden können.

Es ist mir wieder eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Pohl für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen, ferner danke ich Herrn Dr. Rupp und Herrn Dr. Flechsig für stetes Interesse an dem Fortgang der Arbeit.

Göttingen, Erstes physikalisches Institut der Universität, Juni 1927.

Gleichgewichtslage der Atome, Doppelbrechung und optisches Drehungsvermögen von β-Quarz.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1927.)

Die elektrostatische Energie des β-Quarzes ist berechnet worden, in erster Näherung unter der modellmäßigen Vorstellung, daß die Atome feste, einander berührende Kugeln sind. In zweiter Näherung werden sie als Kraftzentren betrachtet, indem außer den Coulombschen Kräften Abstoßungskräfte höherer Ordnung eingeführt werden. Doppelbrechung und Drehungsvermögen sind als Funktionen des Sauerstoffparameters im Gitter berechnet worden. In dieser Weise kann man drei Bestimmungen dieses Sauerstoffparameters erhalten, die untereinander gut übereinstimmen.

Auf Anregung von Prof. M. Born habe ich im Wintersemester 1926/27 in Göttingen die Aufgabe aufgenommen, das Gitter von β-Quarz energetisch zu untersuchen. In erster Näherung wurden die Rechnungen in ähnlicher Weise wie in der Arbeit von Born und Bollnow[1] über Rutil und Anatas durchgeführt, sodann wurde die Aufgabe etwas erweitert, indem für die Stabilität des Gitters nötige interatomare Abstoßungskräfte höherer Ordnung eingeführt wurden.

Da die Ergebnisse ein wenig von den röntgenometrischen Messungen abwichen, fand ich es zweckmäßig, zum Vergleich auch andere gittertheoretische Methoden heranzuziehen, nämlich die Berechnung der optischen Eigenschaften, der Doppelbrechung und der optischen Aktivität. Die Rechnungen wurden ausgeführt im engen Anschluß an meine früheren Arbeiten[2] über die Doppelbrechung von Kalomel sowie von Rutil und Anatas, die ihrerseits mit einer Arbeit von Hermann[3] über optische Aktivität von Natriumchlorat und Natriumbromat nahe verwandt sind.

Für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, die ich von Prof. Born während der Arbeit erhalten habe, wünsche ich, ihm hier meinen besten Dank auszusprechen.

Hier soll nur kurz über die Ergebnisse der Rechnung berichtet werden. Eine ausführliche Darstellung der Arbeit wird später in der „Zeitschrift für Kristallographie“ erscheinen.

---

[1] M. Born und O. F. Bollnow, Naturwissensch. **13**, 559, 1925; Göttinger Nachr. 1925, S. 18. O. F. Bollnow, ZS. f. Phys. **33**, 741, 1925.

[2] Egil Hylleraas, ZS. f. Phys. **36**, 859, 1926; ZS. f. Kristallographie **65**, 469, 1927.

[3] Carl Hermann, ZS. f. Phys. **16**, 103, 1923.

Wie bekannt, tritt Quarz in zwei Modifikationen auf, die man durch die Bezeichnungen α- und β-Quarz unterscheidet. α-Quarz ist trigonal und bei gewöhnlichen Temperaturen stabil. Bei der Temperatur 570° C geht diese Modifikation in die hexagonale Modifikation des β-Quarzes über, die bei höheren Temperaturen stabil ist.

Trotz vieler Versuche ist es noch nicht gelungen, die Gitterstruktur des gewöhnlichen Quarzes endgültig festzulegen. β-Quarz dagegen hat ein bedeutend einfacheres Kristallgitter, dessen Struktur von Bragg und Gibbs[1] und von Wyckoff[2] mit Sicherheit bestimmt worden ist. Die höhere Symmetrie des β-Quarzgitters hat zur Folge, daß die Zahl der Sauerstoffparameter sich von drei bis auf eins erniedrigt, während die Si-Atome sogar parameterfreie Punkte im Gitter einnehmen.

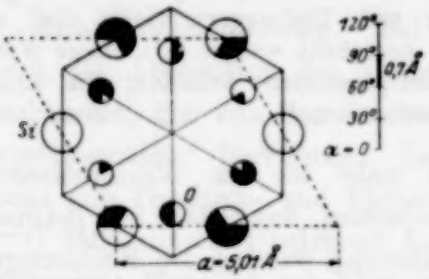


Fig. 1. Horizontale Projektion der Elementarzelle von β-Quarz. In der Mitte eine hexagonale rechtsdrehende Schraubenachse. (Die schwarzen Felder geben die Höhenkoordinaten an.)

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Atome des β-Quarzgitters. Die hexagonale Elementarzelle enthält wie die des α-Quarzes 3 Si- und 6 O-Atome. In der Figur ist nur die Horizontalprojektion der Basis gezeichnet, die man nach Belieben entweder als ein reguläres Sechseck oder als einen Rhombus mit den Winkeln 120 und 60° auffassen darf. Die Kantenlängen sind nach Wyckoff:

$$a = 5{,}01 \text{ Å}, \quad c = 5{,}47 \text{ Å},$$

und das Achsenverhältnis beträgt nach Präzisionsmessungen von Rinne und Kolb[3]

$$\gamma = c/a = 1{,}0926.$$

Die hexagonale Schraubenachse in der Mitte der Basis ist zugleich digonale Drehachse. Die Atome schrauben sich um diese Achse hinauf in der Weise, daß der Höhenunterschied zweier aufeinanderfolgender Si-Atome gleich $c/3$, der eines Si- und eines O-Atoms gleich $c/6$ ist. Das Gitter enthält nur einen zu bestimmenden Parameter, den Abstand der O-Atome von der hexagonalen Achse. Diesen Parameter wollen wir in Bruchteilen der längsten Diagonale des Rhombus ausdrücken. Wir

---

[1] W. H. Bragg und R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 405, 1925.

[2] R. Wyckoff, Sill. Journ. **11**, 101, 1926; ZS. f. Kristallographie **63**, 507, 1926.

[3] F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie.

können ihn auch als eine Winkelgröße auffassen, indem wir ihn mit $2\pi = 360^0$ multiplizieren. Bragg und Gibbs gibt den Wert

$$u = 0{,}211 \quad \text{bzw.} \quad \alpha = 360^0 \quad u = 76^0$$

an, während Wyckoff den Wert

$$u = 0{,}197 \pm 0{,}004, \quad \alpha = 71^0 \pm 1{,}5^0$$

findet.

Ein Si-Atom wird von vier O-Atomen in gleichem Abstand umgeben, die angenähert ein reguläres Tetraeder bilden. Bei dem Wert $\alpha = 76^0$ ist diese Annäherung beinahe vollkommen, und es ist verständlich, daß starke Koordinationskräfte die O-Atome gegen diese Lage zwingen. Andererseits grenzt jedes O-Atom an zwei Si-Atome. Es müssen daher auch Koordinationskräfte auftreten, die einer geradlinigen Anordnung der Atome Si—O—Si zustreben. Diese Anordnung hat man bei $\alpha = 90^0$. Man wird daher von vornherein annehmen müssen, daß der Parameterwert zwischen 76 und 90^0 liegen muß, und zwar, weil die letzten Koordinationskräfte schwächer sind, nicht weit von 76^0.

Die elektrostatischen Rechnungen. Das Gitter des Quarzes ist zweifellos ein Ionengitter mit vierfach positiv geladenen Si-Ionen und doppelt negativ geladenen O-Ionen. Außer den Coulombschen Kräften der Gesamtladungen müssen nach der Gittertheorie zwischen den Ionen auch Abstoßungskräfte höherer Ordnung wirken, damit das Gitter stabil ist. Diese Abstoßungskräfte sind eine Folge der räumlichen Verteilung der Elektronen. Die Stabilität der Elektronenkonfigurationen der einzelnen Ionen ist dabei natürlich dynamisch durch die Bewegung der Elektronen bedingt.

Man nimmt gewöhnlich an, daß die gegenseitige potentielle Energie zweier Ionen mit den Ladungen e_1 und e_2 in der Entfernung r sich hinreichend genau durch den zweigliedrigen Ausdruck

$$\varphi_{12} = \frac{e_1 e_2}{r} + \frac{\lambda_{12}}{r^{n_{12}}} \tag{1}$$

darstellen läßt. Dabei ist der Abstoßungsexponent n maßgebend für die Kompressibilität des Kristalls, in der Weise, daß die Kompressibilität mit steigendem n abnimmt. Bei den meisten heteropolaren Verbindungen liegt der Wert von n in dem Gebiet 8 bis 10.

Die potentielle Energie von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen hat bei einem bestimmten endlichen Wert von r ein Minimum, indem die Coulombsche Anziehung dann durch die abstoßende Kraft gerade kom-

pensiert wird. Diesen Wert von r finden wir in den Verbindungen als kleinsten Abstand entgegengesetzt geladener Ionen wieder, nur durch die Gesamtheit der Gitterkräfte ein wenig modifiziert.

Es ist nun vorteilhaft, in erster Näherung die Kompressibilität zu vernachlässigen und diesen kleinsten Abstand als konstant zu betrachten. Formell erhält man dieses Ergebnis aus Gleichung (1) bei dem Grenzübergang $n \to \infty$, indem das Zusatzpotential zwar gleich Null wird, die Abstoßungskraft dagegen einen beliebigen Wert annehmen kann. Man pflegt diese Betrachtungsweise durch die modellmäßige Vorstellung zu veranschaulichen, daß die Ionen feste, einander berührende Kugeln sind, zwischen deren Mittelpunkten nur die Coulombschen Kräfte wirken.

Die potentielle Energie eines solchen Gitters läßt sich nach gittertheoretischen Formeln[1] berechnen. Im Falle vom β-Quarz kann man die potentielle Energie pro Elementarzelle in der Form schreiben:

$$U = -\frac{12\,e^2}{a} F(\alpha, \gamma), \tag{2}$$

wo α der Gitterparameter und γ das Achsenverhältnis ist. Da a veränderlich ist, führen wir den festen Abstand b zwischen Si- und O-Ion ein und setzen:

$$U = -\frac{12\,e^2}{b} f(\alpha, \gamma), \tag{3}$$

wo

$$f(\alpha, \gamma) = \frac{b}{a} F(\alpha, \gamma) \tag{4}$$

ist. Das Verhältnis b/a läßt sich folgendermaßen durch α und γ ausdrücken:

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{1}{16} + 3\left(\frac{90-\alpha}{360}\right)^2 + \frac{\gamma^2}{36}}. \tag{5}$$

Die Zahl der Freiheitsgrade des Gitters ist drei, a, c, α bzw. b, α, γ Durch Einführung des festen Abstandes b ist sie auf zwei erniedrigt. Das Gitter befindet sich somit im Gleichgewicht, wenn α und γ so gewählt werden, daß die potentielle Energie ein Minimum hat. Um diese Gleichgewichtslage zu bestimmen, ist die potentielle Energie bei verschiedenen Werten von α und γ berechnet worden, und zwar für die Kombinationen der Werte:

$$\alpha = 90^0,\quad 75^0,\quad 60^0,$$
$$\gamma = 1{,}0,\quad 1{,}1,\quad 1{,}2,$$

sowie für ein paar andere Kombinationen.

[1] Max Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Encyklop. d. math. Wissensch. 5, 25. Grundlegend für die numerische Auswertung der Gitterpotentiale sind dabei in erster Linie die Ewaldschen Arbeiten.

Tabelle 1 und 2 zeigen die Ergebnisse der Rechnung, die Werte der Funktionen $F(\alpha, \gamma)$ und $f(\alpha, \gamma)$. Wie man sofort aus der Tabelle 2 ersieht, hat die potentielle Energie ihr Minimum bzw. die Funktion $f(\alpha, \gamma)$ ihr Maximum, wenn α ungefähr mitten zwischen 90 und 75° liegt. Das Minimum ist bei Änderungen von γ weniger ausgeprägt. Um das absolute Minimum wenigstens angenähert zu finden, stellen wir in dem Gebiet $60^0 < \alpha < 90^0$, $1{,}0 < \gamma < 1{,}2$ $F(\alpha, \gamma)$ durch eine Annäherungsfunktion vierten Grades dar, in der Weise, daß die Flächenkurven $\alpha = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$ in der geometrischen Darstellung Kurven zweiten Grades sind. Durch graphische Darstellung nach den berechneten Werten der Tabelle 1 überzeugt man sich leicht, daß die Kurven $\gamma = \text{const}$ durch schwach gekrümmte Parabeln gut approximiert werden können, während die Kurven $\alpha = \text{const}$ sogar als gerade Linien erscheinen.

Tabelle 1.

$F(\alpha, \gamma)$	$\gamma = 1{,}0$	1,1	1,2	1,414	1,732
$\alpha = 120^0$	—	12.2112	—	—	—
90	14,7160	14,2812	13,8330	12,8782	11,5214
75	14,3241	13,9183	13,5036	—	—
60	12,6626	12,4402	12,2049	—	—

Tabelle 2.

$f(\alpha, \gamma)$	$\gamma = 1{,}0$	1,1	1,2	1,414	1,732
$\alpha = 120^0$	—	4,1754	—	—	—
90	4,4216	4,4275	4,4288	4,4248	4,3998
75	4,4261	4,4303	4,4317	—	—
60	4,2209	4,2540	4,2862	—	—

Die Koeffizienten der Annäherungsfunktion bestimmen wir so, daß sie für neun Wertepaare α, γ mit den berechneten Werten übereinstimmt. Diese Funktion läßt sich dann schreiben:

$$\begin{aligned} F(\alpha, \gamma) = {} & 14{,}2812 - 4{,}415\,(\gamma - 1{,}1) - 0{,}67\,(\gamma - 1{,}1)^2 \\ & + [0{,}1947 - 0{,}437\,(\gamma - 1{,}1) + 0{,}43\,(\gamma - 1{,}1)^2]\ \frac{90 - \alpha}{15} \\ & - [0{,}5576 - 0{,}750\,(\gamma - 1{,}1) + 0{,}21\,(\gamma - 1{,}1)^2]\left(\frac{90 - \alpha}{15}\right)^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4), (5) und (6) können wir somit einen Ausdruck der Funktion $f(\alpha, \gamma)$ erhalten, deren Maximum bzw. das Minimum der potentiellen Energie sich nach gewöhnlichen analytischen Methoden bestimmen läßt. Dieses Minimum ergibt sich bei $\alpha = 81{,}825^0$, $\gamma = 1{,}117$.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Werte dieser Annäherungsfunktion $f(\alpha, \gamma)$. Die wirklich berechneten, siehe Tabelle 2, und ebenso das gefundene Maximum sind durch fetten Druck hervorgehoben.

Tabelle 3.

$f(\alpha, \gamma)$	$\gamma = 1.00$	1,05	1,10	1,117	1,15	1,20
$\alpha = 90^0$	**4,4216**	4,4251	**4,4275**	4,4280	4,4288	**4,4288**
85	4,4388	4,4406	4,4416	4,4421	4,4416	4,4405
81,825	4,4423	4,4436	4,4443	**4,4445**	4,4441	4,4428
80	4,4414	4,4426	4,4433	4,4434	4,4433	4,4422
75	**4,4263**	4,4285	**4,4303**	4,4307	4,4318	**4,4317**
70	4,3889	4,3928	4,3984	4,3996	4,4024	4,4055
60	**4,2209**	4,2378	**4,2542**	4,2598	4,2705	**4,2862**

Das betrachtete Gitter befindet sich also im Gleichgewicht, wenn $\alpha = 81{,}825^0$, $\gamma = 1{,}117$ sind. Die Genauigkeit dieser Werte ist natürlich nicht sehr groß, weil sie mit Hilfe einer Annäherungsfunktion bestimmt sind, und ich werde daher gelegentlich später einige Kontrollrechnungen in der Umgebung des Minimums ausführen. Wegen des regelmäßigen Verlaufs der Funktion $F(\alpha, \gamma)$ dürfen wir jedoch annehmen, daß die Abweichungen ziemlich klein sind.

Von den beiden Größen α und γ bestimmt γ die Form des Gitters und kann somit makroskopisch gemessen werden. Die Abweichung des berechneten Wertes von dem gemessenen Wert 1,0926 scheint nicht größer, als daß er durch Berücksichtigung der Abstoßungskräfte [siehe Gleichung (1)] beseitigt werden könnte. α dagegen kann nur durch Röntgenanalyse bestimmt werden, und man kann daher für diese Größe nicht ohne weiteres einen exakten Wert angeben. Die Rechnungen deuten schon darauf hin, daß man den gittertheoretischen Wert höchstens mit dem von Bragg und Gibbs gefundenen Wert, $\alpha = 76^0$, in Übereinstimmung bringen kann, dagegen scheint er mit dem Wyckoffschen Wert $\alpha = 71^0$ nicht gut verträglich zu sein.

Wir wollen nun die Vorstellung, daß die Ionen feste, einander berührende Kugeln sind, verlassen und die Änderungen studieren, die durch Einführung von interatomaren Abstoßungskräften eintreten. Wir müssen im ganzen drei Potentiale von der Form λ/r^n einführen, je nachdem wir zwei O-Ionen, ein O-Ion und ein Si-Ion, oder zwei Si-Ionen betrachten. Das gibt im ganzen sechs unbekannte Koeffizienten, λ_{11}, λ_{12}, λ_{22}, n_{11}, n_{12}, n_{22}, die wir natürlich nicht alle aus den bekannten Daten des Gitters bestimmen können. Die Sache läßt sich jedoch durch einige plausible Betrachtungen vereinfachen.

Silicium- und Sauerstoffionen müssen beide dieselbe Elektronenkonfiguration wie Neon haben. Es muß daher zwischen den oben genannten drei Abstoßungspotentiale gewisse Gesetzmäßigkeiten geben. Es scheint natürlich, mit Lennard-Jones[1] einen gemeinsamen Exponent in den drei Fällen anzunehmen. Die Koeffizienten λ hängen von der Größe der Ionen ab. Da die O-Ionen wahrscheinlich viel größer sind als die Si-Ionen, so müssen die Koeffizienten in der Reihenfolge O–O, O–Si, Si–Si sehr stark abnehmen. Andererseits nehmen die kleinsten Ionenabstände in der Reihenfolge O–Si, O–O, Si–Si zu. Die Abstoßungskräfte Si–Si dürfen wir daher ohne großen Fehler im Verhältnis zu den anderen vernachlässigen.

Den Abstoßungsexponenten können wir aus der Kompressibilität des Gitters abschätzen, sobald diese und zugleich die elektrostatische Energie des Gitters bekannt sind. Die Kompressibilität des α-Quarzes ist von Madelung und Fuchs[2] direkt gemessen. Sie finden:

$$\varkappa = 2{,}65 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm^2/dyn}.$$

Bridgman[3] hat die lineare Kompressibilität längs und senkrecht zur trigonalen Achse gemessen, aus denen sich die kubische Kompressibilität zu

$$\varkappa = 2{,}85 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm^2/dyn}$$

abschätzen läßt. Durch Rechnungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, erhält man zur Bestimmung von n die Formel

$$n = 1 + \frac{19{,}26}{\varkappa \cdot 10^{12}}. \tag{7}$$

Nehmen wir an, daß die Kompressibilität des β-Quarzes von der des α-Quarzes nicht sehr verschieden ist, erhalten wir aus den obigen Daten:

$$n = 8{,}27 \text{ (Madelung und Fuchs)},$$
$$n = 7{,}76 \text{ (Bridgman)}.$$

In den weiteren Rechnungen wählen wir daher den mittleren Wert $n = 8$. Der von Lennard-Jones angegebene Abstoßungsexponent für die Neongruppe, $n = 10$, scheint demnach zu groß.

Die potentielle Energie pro Zelle läßt sich nun schreiben:

$$U = -\frac{12\,e^2}{b} f(\alpha, \gamma) + 3\,\frac{\lambda_{11}}{b^8}\, g(\alpha, \gamma) + 3\,\frac{\lambda_{12}}{b^8}\, h(\alpha, \gamma). \tag{8}$$

---

[1] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 476 u. 584, 1925.
[2] E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. **65**, 289, 1921.
[3] P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 361, 1922.

Hier sind g und h Funktionen, die sich aus den Abständen O–O, bzw. O–Si, im Gitter durch direkte Summation leicht berechnen lassen. Sie werden in den folgenden Tabellen gegeben.

Tabelle 4.

$g(\alpha, \gamma)$	$\gamma = 1{,}00$	1,05	1,10	1,15	1,20
$\alpha = 90^0$	0,205 19	0,191 21	0,180 87	0,173 85	0,169 76
80	0,134 40	0,132 23	0,131 48	0,132 06	0,134 05
77,5	0,130 97	0,129 32	0,128 89	0,129 78	0,131 87
75	0,132 56	0,130 49	0,129 88	0,130 50	0,132 50
60	0,298 23	0,275 02	0,250 46	0,241 88	0,230 76

Tabelle 5.

$h(\alpha, \gamma)$	$\gamma = 1{,}0$	1,1	1,2
$\alpha = 90^0$	4,0131	4,0121	4,0116
75	4,0141	4,0136	4,0136
60	4,0261	4,0251	4,0250

Wie aus den Tabellen leicht ersichtlich ist, wird die Funktion $h(\alpha, \gamma)$ das Minimum der potentiellen Energie nicht merkbar in α und γ verschieben können. Dagegen ändert sich $g(\alpha, \gamma)$ mit α und γ ziemlich stark. Ihr Minimum liegt ungefähr bei $\alpha = 76{,}9^0$, $\gamma = 1{,}0915$, und sie verschiebt daher die Gleichgewichtslage des Gitters in der richtigen Richtung.

Theoretisch sollte man, bei vorgeschriebenen Werten von a und c bzw. a und γ, den Gitterparameter α und die beiden Atomkonstanten λ_{11} und λ_{12} aus den drei Gleichgewichtsbedingungen des Gitters

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial \gamma} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial b} = 0, \tag{9}$$

bestimmen können, da b sich ja durch a, γ und α ausdrücken läßt. Indessen wissen wir von vornherein nicht, ob es bei dem Wert $\gamma = 1{,}0926$ eine solche Lösung wirklich gibt. Daher schlagen wir einen praktischeren Weg ein, indem wir den Grenzfall $\lambda_{12} = 0$ untersuchen, d. h. wir denken uns, daß die Stabilität des Gitters nur auf die Abstoßungskräfte zwischen den O-Ionen beruht. Das Achsenverhältnis γ lassen wir somit frei, und bestimmt es aus den Gleichgewichtsbedingungen [Gleichung (9)].

Das Minimum der potentiellen Energie ergibt sich dann bei

$$\alpha = 77{,}9^0, \quad \gamma = 1{,}0978.$$

Um den richtigen Wert der Gitterkonstante a zu erhalten, müssen wir

$$\lambda_{11} = 0{,}9596 \cdot 10^{-72}$$

setzen und erhalten dann:

$$a = 5{,}01 \text{ Å}, \quad c = 5{,}50 \text{ Å}, \quad b = 1{,}579 \text{ Å}.$$

Das beobachtete Achsenverhältnis $\gamma = 1{,}0926$ ist also demnach nicht erreichbar. Der Unterschied ist nämlich zu groß, als daß er z. B. durch die Ungenauigkeit des Interpolationsverfahrens erklärt werden könnte. Eine Erklärung durch die Wärmebewegung der Ionen scheint mir auch unwahrscheinlich. Wir müssen daher schließen, daß durch die räumliche Verteilung der Elektronen die Kraftfelder der Ionen von nicht ganz zentralsymmetrischer Natur sind, daß also die Abstoßungskräfte, außer von dem Abstand, auch ein wenig von der gegenseitigen Orientierung der Ionen abhängen.

Wenn wir aber die äußerste Übereinstimmung nicht verlangen, so ist das Gitter durch die obigen Annahmen dynamisch erklärt. Damit die Gleichgewichtslage der Si-Ionen auch stabil sein soll, dürfen die Abstoßungskräfte O–Si natürlich nicht ganz verschwinden. Weil die Si-Ionen sich schon im labilen Gleichgewicht befinden, dürfen sie doch im Verhältnis zu denen zwischen zwei O-Ionen klein sein. In der Tat ist ja das Gitter bei Temperaturen unterhalb 570° C nicht mehr stabil.

Der kleinste Abstand zweier O-Ionen ist bei der obigen Gleichgewichtslage 2,54 Å. Die durch das Zusatzpotential bedingte Kraft in diesem Abstand ist 1,235mal größer als die Coulombsche Abstoßung. Die beiden Kräfte sind im Abstand

$$2{,}618 \text{ Å}$$

einander gleich, und es ist interessant, die Hälfte dieses Abstandes 1,309 Å, mit dem „effektiven" Radius des O-Ions in Verbindungen zu vergleichen. Dieser ist nach Wasastjerna[1] (vgl. auch die interessanten Arbeiten von Goldschmidt[2])

$$1{,}32 \text{ Å}.$$

Für die Funktion $f(\alpha, \gamma)$ ergibt sich bei $\alpha = 77{,}9°$, $\gamma = 1{,}0978$ der Wert

$$f(\alpha, \gamma) = 4{,}4394.$$

---

[1] J. A. Wasastjerna, Comm. Fenn. **38**, 22, 1923.

[2] W. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente. Vid. Akad. Skr. Oslo **2**, 1926

Die potentielle Energie pro Zelle wird daher

$$U = -\frac{7}{8}\frac{12\,e^2}{b} f(\alpha, \gamma) = -6{,}7276 \cdot 10^{-10}\,\text{erg}.$$

Für die „Gitterenergie", auf 1 Mol SiO_2 bezogen, erhält man durch eine einfache Rechnung

$$U = 3247\,\text{kcal}.$$

Optische Eigenschaften von β-Quarz und Berechnung derselben aus der Gitterstruktur. Durch die elektrostatischen Rechnungen haben wir eine angenäherte Bestimmung des Sauerstoffparameters im β-Quarzgitter erhalten, die mit den Ergebnissen von Bragg und Gibbs besser im Einklang steht, als mit denen von Wyckoff. In einem früheren Aufsatz[1] habe ich auf die große Bedeutung der optischen Eigenschaften der Kristalle für die Parameterbestimmung aufmerksam gemacht. Die Methode ist in diesem Falle um so wertvoller, als man gleichzeitig sowohl die Doppelbrechung als die optische Aktivität qualitativ und quantitativ aus der Gitterstruktur erklären muß.

Gewöhnlicher Quarz zeigt schwache Doppelbrechung, das optische Drehungsvermögen in der Richtung der c-Achse ist dagegen sehr stark. Beim Übergang in β-Quarz ändern sich sowohl die beiden Brechungsindizes als das Drehungsvermögen sehr wenig, doch erkennt man bei der Umwandlungstemperatur einen merkbaren Sprung. Die beiden Brechungsindizes nehmen ein wenig ab, hauptsächlich weil die Elementarzelle vergrößert wird, das Drehungsvermögen dagegen steigt.

Die Brechungsindizes sind von Rinne und Kolb[2] bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In der Tabelle 6 sind die Werte bei 580° C,

Tabelle 6.

Linie	$\lambda \cdot 10^8$	n_0	n_e
a	7185	1,5287	1,5361
B . . .	6870	1,5295	1,5368
C . . .	6563	1,5303	1,5379
α	6278	1,5313	1,5388
D_2 . . .	5890	1,5328	1,5404
b_2 . . .	5172,7	1,5362	1,5441
(c) . . .	4957,6	1,5378	1,5455
F . . .	4861,4	1,5384	1,5463
(d) . . .	4668	1,5399	1,5477
G' . . .	4325,8	1,5424	1,5502

[1] Egil A. Hylleraas, Naturw. **15**, 11, 1927.

[2] F. Rinne und R. Kolb, Optisches zur Modifikationsänderung von α- in β-Quarz. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1910, II, S. 138.

also gerade oberhalb der Umwandlungstemperatur, gegeben. Das Drehungsvermögen des β-Quarzes ist schon im Jahre 1890 von Le Chatelier[1] untersucht worden. Eine Reihe von Messungen bei 600° C wird in der Tabelle 7 gegeben. Die Drehung der Polarisationsebene ist auf 1 mm Dicke der Platte bezogen.

Tabelle 7.

$\lambda \cdot 10^8$	6560	5890	5180	5000	4480	2790
$\varrho =$	20,10°	24,30°	32,04°	34,56°	44,10°	132° *

Die erste Arbeit, in der die elektromagnetischen Vorgänge in einem anisotropen Medium in Verbindung mit der Gittertheorie der Kristalle gesetzt werden, ist die Dissertation von Ewald[2] vom Jahre 1912. In dieser und späteren Arbeiten[3] löst Ewald vom Standpunkt der Gittertheorie aus das Problem der Brechung und Reflexion für beliebige Wellenlängen.

Das Problem der optischen Aktivität wurde gleichzeitig von Born[4] und Oseen[5] gelöst, wobei die Bornsche Theorie ohne weiteres aus der allgemeinen Gitterdynamik folgt. Die sämtlichen Ergebnisse der Gitteroptik sind von Born[6] der allgemeinen Gittertheorie eingeordnet.

Eine interessante Anwendung der Theorie ist die früher erwähnte Arbeit von Hermann über die optische Aktivität von Natriumchlorat und Natriumbromat. Wie in der gewöhnlichen Dispersionstheorie geht er von der Vorstellung quasielastisch gebundener Resonanzelektronen aus, deren Zahl und Eigenfrequenz er mit Hilfe des Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Aus den somit gegebenen Daten berechnet er das optische Drehungsvermögen. Bemerkenswert sind auch die Arbeiten von Bragg[7] über die Doppelbrechung von Kalkspat und Aragonit sowie einigen anderen Kristallen. Er hat eine Methode unabhängig von den Ewaldschen und Bornschen Arbeiten aufgefunden. Bragg berechnet die Brechungsindizes nur für eine bestimmte Wellenlänge, und er braucht daher nur eine unbestimmte Größe einzuführen,

---

[1] Le Chatelier, C. R. **110**, 339, 1890.
* Bei 900° C gemessen.
[2] P. P. Ewald, Diss. München 1912.
[3] Derselbe, Ann. d. Phys. **49**, 1, 117, 1916; **64**, 253, 1921.
[4] Max Born, Dynamik der Kristallgitter, 1915.
[5] C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915.
[6] Max Born, Atomth. d. f. Zust.
[7] W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 370, 1924; **106**, 346, 1925.

statt zwei, wie in der Hermannschen Arbeit, nämlich die Polarisierbarkeit der Ionen bei der betreffenden Wellenlänge bzw. Frequenz. Diese kann aus der Molekularrefraktion[1], also aus optischen Daten anderer Verbindungen angenähert berechnet werden. Für die Berechnung der Doppelbrechung scheint mir das Braggsche Verfahren mangelhaft, weil die Wirkung der geladenen festen Ionen im Gitter in rationeller Weise nicht berücksichtigt werden kann. Die Ladungsverteilung der Ionen muß ja schon eine Anisotropie der Resonatoren bewirken.

Mit der Hermannschen Arbeit nahe verwandt sind meine Berechnungen der Doppelbrechung von Kalomel, von Rutil und Anatas, sowie die vorliegende Arbeit. Die Vorstellung von quasielastisch gebundenen Elektronen erklärt ja in einfachster Weise die Polarisierbarkeit der Ionen als Funktion der Frequenz. In den zwei erstgenannten Arbeiten habe ich die Zahl und Eigenfrequenz der Resonanzelektronen im Anion mit Hilfe der Dispersionskurve des ordinären Brechungsindex bestimmt, indem die Polarisierbarkeit des Kations als kleine Größe vernachlässigt wurde. Die Wirkungen der geladenen Ionen auf die schwingungsfähigen Elektronen wurden dabei als die von festen Punktladungen berücksichtigt. Sodann wurde der extraordinäre Brechungsindex berechnet, und zwar als Funktion eines Gitterparameters. Durch die Forderung der Übereinstimmung konnte dieser Parameter bestimmt werden.

Wendet man dies Verfahren auf β-Quarz an, so kann man den Sauerstoffparameter mit Hilfe der Doppelbrechung bestimmen. Über unbestimmte Größen können wir nunmehr nicht verfügen, und die Berechnung des Drehungsvermögens gibt somit eine äußerst wertvolle Prüfung der theoretischen Voraussetzungen.

Die vierfach positiv geladenen Si-Ionen nehmen wir im Verhältnis zu den zweifach negativ geladenen O-Ionen als praktisch unpolarisierbar an. Die Zahl der Resonanzelektronen und ihre Eigenfrequenz müssen zunächst als unbestimmte Größen in den Schwingungsgleichungen mitgeführt werden. Nach Lösung der Gleichungen konnte gezeigt werden, daß durch die Annahme von fünf Resonanzelektronen im O-Ion bei geeigneter Eigenfrequenz der Wert des ordinären Brechungsindex im ganzen Gebiet der gewöhnlichen optischen Wellenlängen

[1] J. A. Wasastjerna, Comm. Fenn. **1**, 37, 1923; K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

richtig herauskommt. Sodann wurden der extraordinäre Brechungsindex und das Drehungsvermögen berechnet. Im ganzen wurden vier solche Rechnungen durchgeführt, nämlich bei den Parameterwerten $\alpha = 90^0$, 80, 75 und 60^0.

Von den äußerst schwierigen und mühsamen Rechnungen sollen hier nur die Endergebnisse in graphischer Darstellung gegeben werden.

In Fig. 2 sind die beiden Ausdrücke $n_0^2 - 1$ und $n_e^2 - 1$ sowie das Drehungsvermögen bei einer bestimmten Wellenlänge, $\lambda = 5173$ Å, als Funktionen des Gitterparameters α dargestellt. Die Koordinatenskale

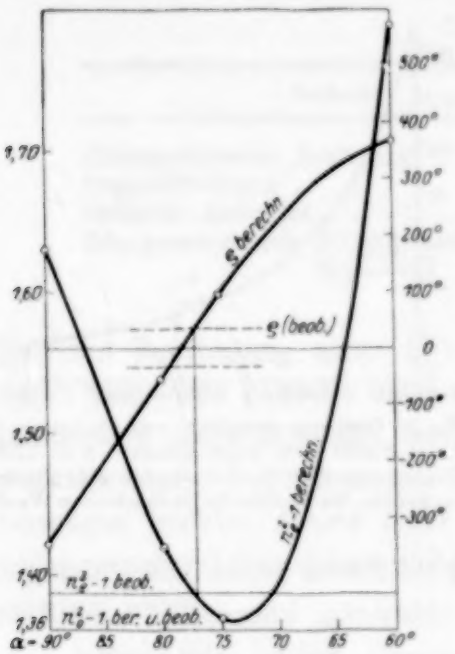


Fig. 2.
Brechungsindizes und Drehungsvermögen bei $\lambda = 5173$ Å.

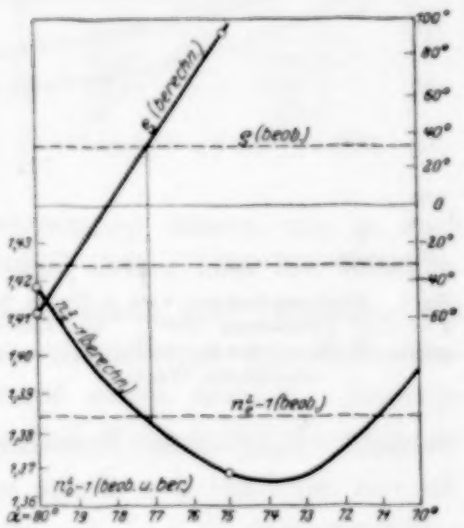


Fig. 3.

links bezieht sich auf die beiden ersten Ausdrücke, die Skale rechts auf das Drehungsvermögen. Die vier berechneten Punkte sind durch Kurven dritten Grades verbunden. Fig. 3 ist nur ein kleinerer Ausschnitt der Fig. 2.

Der berechnete Wert von $n_0^2 - 1$ stimmt natürlich wegen der Wahl der Eigenfrequenz im ganzen Gebiet mit dem beobachteten überein, der berechnete Wert von $n_e^2 - 1$ dagegen nur bei den zwei Parameterwerten $\alpha = 77{,}4^0$ und $\alpha = 71{,}1^0$. Die Parameterbestimmung mit Hilfe der Doppelbrechung ist also zweideutig. Ebenso kommt die absolute Größe des Drehungsvermögens bei zwei Parameterwerten, $\alpha = 77{,}1^0$ und $\alpha = 79{,}2^0$, richtig heraus. Im ersten Falle ist die Drehung positiv,

d. h. sie hat denselben Sinn wie die hexagonale Schraubenachse, im zweiten Falle ist sie negativ und hat den entgegengesetzten Drehungssinn. Welche von diesen Auffassungen die richtige ist, könnte nur durch spezielle röntgenometrische Untersuchung eines Kristalls mit bekanntem optischen Drehungssinn festgestellt werden. Nehmen wir aber an, daß die optische Drehung der Polarisationsebene denselben Sinn hat wie den Drehungssinn der hexagonalen Schraubenachse, so ergibt sich eine eindeutige Parameterbestimmung, $\alpha = 77{,}1^0$. Von den aus der Doppelbrechung erhaltenen Werten kommt dann nur der Wert $\alpha = 77{,}4^0$ in

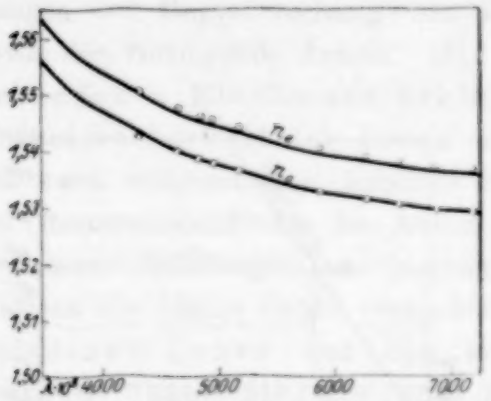


Fig. 4. Brechungsindizes von β-Quarz bei $\alpha = 77{,}1^0$ Temperatur 580° C. Die Kurven geben die berechneten, die Punkte die beobachteten Werte.

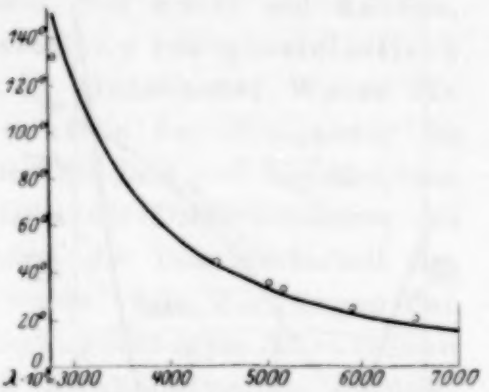


Fig. 5. Drehungsvermögen von β-Quarz in einer Platte von 1 mm Dicke. $\alpha = 77{,}1^0$, Temperatur 600° C. Die Kurve gibt die berechneten, die Punkte die beobachteten Werte.

Betracht. Eine bessere Übereinstimmung bei diesen feinen Erscheinungen, die von der Lage der Atome so stark abhängen, können wir natürlich nicht erwarten.

Die Fig. 4 und 5 geben die Brechungsindizes und das Drehungsvermögen bei dem Parameterwert $\alpha = 77{,}1^0$ als Funktionen der Wellenlänge. Die Kurven stellen die berechneten Werte dar, während die Beobachtungen als Punkte aufgetragen sind. Die richtige Änderung der beiden Brechungsindizes mit der Wellenlänge folgt natürlich ohne weiteres daraus, daß die Zahl der Resonanzelektronen im O-Ion mit Hilfe der einen Dispersionskurve bestimmt worden ist. Die beiden Kurven ver laufen ja ganz parallel. Die richtige Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge dagegen dürfen wir als eine neue Bestätigung ansehen, daß unsere Vorstellungen über die Wirkungsweise der polarisierbaren Ionen im Kristall richtig sind.

Wenn wir die sämtlichen Rechnungen als Parameterbestimmungen deuten, so stimmen die erhaltenen Werte untereinander beinahe voll-

kommen überein. Sie sind in der Tabelle 8 zusammen mit den röntgenometrischen Bestimmungen aufgestellt.

Als richtigen Parameterwert möchte ich nach diesen Ergebnissen angeben

$$\alpha = 77^0 \pm 1^0 \quad \text{bzw.} \quad u = 0{,}214 \pm 0{,}003.$$

In diesem Intervall liegen die sämtlichen vier ersten Werte der Tabelle 8. Der von Wyckoff angegebene Wert ist vom Standpunkt der Gittertheorie aus unwahrscheinlich. Speziell scheint mir eine Gleichgewichtslage der Sauerstoffatome in dieser Stellung dynamisch unerklärbar.

Tabelle 8.

Methode	α	u
Elektrostatische Rechnung	77,9°	0,216
Doppelbrechung	77,4	0,215
Optische Aktivität	77,1	0,214
Röntgenometrisch Bragg und Gibbs	76	0,211
„ Wyckoff	$71^0 \pm 1{,}5^0$	$0{,}197 \pm 0{,}004$

Bei der Beurteilung einer Parameterbestimmung müssen wir ja auch daran erinnern, daß die Gleichungen, nach denen man die Röntgenreflexionen eines Kristalls berechnet, nicht exakt sind (Annahme von punktförmigen Reflexionszentren usw.). Speziell ist das Reflexionsvermögen leichter Atome nicht hinreichend genau bekannt. Genauigkeitsgrenzen dürfen daher nicht zu eng und übrigens mit Vorsicht angegeben werden.

Außer den beiden Brechungsindizes und dem Drehungsvermögen längs der optischen Achse könnte man bei den optischen Berechnungen auch eine vierte Größe heranziehen, die Elliptizität des senkrecht zur optischen Achse durchgehenden Lichtes. Die freie Schwingungsform des Gitters bei Fortpflanzungsrichtung längs der optischen Achse ist eine rechts- oder links-zirkularpolarisierte Welle. In jeder anderen Richtung pflanzen sich zwei senkrecht zueinander elliptisch polarisierte Wellen fort, deren Elliptizität durch den „Gyrationsvektor“ und die beiden Brechungsindizes bestimmt ist. Wie die Brechungsindizes bei jeder Wellenrichtung durch das „Indexellipsoid“, so wird der Gyrationsvektor durch eine Fläche zweiter Ordnung, die „Gyrationsfläche“ bestimmt. Die Fortpflanzung des Lichtes in jeder beliebigen Richtung ist somit erst gegeben, wenn wir auch den Wert des Gyrationsvektors senkrecht zur optischen Achse kennen.

Die Elliptizität des senkrecht zur Achse durchgehenden Lichtes, d. h. das Verhältnis zwischen kleiner und großer Achse der Schwingungsellipse beträgt beim α-Quarz

$$k = 0{,}0019\,*.$$

Beim β-Quarz ist diese Größe leider nicht gemessen, und man darf wohl nicht von der kleinen Änderung des gewöhnlichen optischen Drehungsvermögens beim Übergang von α- in β-Quarz auf eine entsprechende kleine Änderung der Elliptizität schließen. Ich habe es daher vorläufig nicht zweckmäßig gefunden, die noch schwierigeren Berechnungen dieses zweiten Gyrationsvektors durchzuführen. Ich möchte doch die Aufmerksamkeit der Experimentalphysiker auf dieses theoretisch sehr interessante Verhältnis lenken.

Oslo, Physikalisches Institut, Juli 1927.

---

* Siehe Born, Atomth. d. f. Zust., S. 612.

Anomale Dispersion an den Linien der Hauptserie des Kaliums (Verhältnis der Dispersionskonstanten des roten und violetten Dubletts).

Von **W. Prokofiew** und **G. Gamow** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1927.)

Es wurde das Verhältnis der Dispersionskonstanten der roten und violetten Dublette des Kaliums nach der Hakenmethode untersucht. Dies Verhältnis ist bei Änderung der Dampfdichte um das 65 fache unabhängig von der Dichte und gleich $111{,}5 \pm 1{,}5$. Die Abnahme der für noch kleinere Dichten erhaltenen Werte für das Verhältnis der Dispersionskonstanten bis zu 14% wird durch die Abweichung der Dispersion in der Nähe der Absorptionslinien von der Sellmeierschen Formel erklärt.

Die klassische Elektronentheorie liefert für die Dispersion außerhalb der Absorptionslinie die Sellmeiersche Formel

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \sum_s \frac{\mathfrak{N}_s}{\nu_s^2 - \nu^2}; \qquad (1)$$

hierin bedeuten e, m Ladung und Masse des Elektrons, ν_s seine Eigenfrequenz, $\mathfrak{N}_s$ die Zahl der Dispersionselektronen in 1 cm³. Die Zahl $\mathfrak{N}_s$ ist proportional der Zahl N der Atome in 1 cm³, d. h.

$$\mathfrak{N}_s = N . f_s,$$

doch ist der Proportionalitätsfaktor f_s verschieden für verschiedene Glieder der Formel (1). Nach Ladenburg und Minkowski[1] ist f_s für das erste Glied der Hauptserie des Natriums gleich Eins. Aus den Arbeiten von Bevan[2] und Roschdestwensky[3] ist bekannt, daß dieser Proportionalitätsfaktor mit wachsendem Index s schnell abnimmt: für das zweite Dublett ist f_s angenähert gleich 0,01 bis 0,02. Nach der klassischen Theorie folgt daraus, daß die Linien der höheren Glieder der Hauptserie der Alkalien nicht von allen Atomen absorbiert werden, oder es müßte ein besonderer Mechanismus ersonnen werden, welcher die Verschiedenheit der Koeffizienten f_s für verschiedene Glieder der Serie rechtfertigen würde. Im letzten Falle müssen diese Koeffizienten Atomkonstanten sein und gar nicht von Temperatur und Dichte abhängen.

Vom Standpunkt der Quantentheorie der Dispersion sind die Koeffizienten f_s bei mäßigen Temperaturen, bei welchen alle Atome im Normal-

[1] R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.
[2] P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 209, 1911; (A) **85**, 58, 1911.
[3] D. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.

zustand sind, proportional A_s, dem Wahrscheinlichkeitsfaktor des spontanen Überganges der Frequenz ν_s,

$$f_s = A_s \frac{g_s}{g_0} \frac{\tau_s}{3}; \tag{2}$$

hier sind g_s und g_0 die statistischen Gewichte des Anfangs- und des Endzustandes und τ_s die klassische Abklingungszeit, die proportional λ_s^2 ist[1].

Die Wahrscheinlichkeitsfaktoren A_s sind ihrer Definition nach von der Temperatur und der Dampfdichte unabhängig. Daher sind auch die f_s von der Temperatur und der Dampfdichte unabhängig. Um die Frage über die Abhängigkeit von der Dampfdichte experimentell zu entscheiden, hat der eine von uns[2] das Verhältnis der Koeffizienten f_s für die zwei ersten Dublette der Hauptserie des Kaliums untersucht.

Nach der klassischen Theorie erhält man daraus die Größe

$$\frac{(\mathfrak{N}' + \mathfrak{N}'')_1}{(\mathfrak{N}' + \mathfrak{N}'')_2} = \sigma,$$

wo $\mathfrak{N}'$ und $\mathfrak{N}''$ die Anzahlen der Dispersionselektronen der zwei Linien der Kaliumdublette: des roten (Index 1) und des violetten (Index 2) bedeuten wobei für die beiden Dubletts

$$\frac{\mathfrak{N}'}{\mathfrak{N}''} = 2$$

ist[3].

In der Quantentheorie ist

$$\sigma = \frac{A_1'}{A_2'} \cdot \frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2}, \tag{3}$$

wo A_1' und A_2' die Wahrscheinlichkeiten der spontanen Übergänge $2\,p_1 \to 1\,s$ und $3\,p_1 \to 1\,s$ sind; λ_1 und λ_2 sind die Mittelwerte der Wellenlängen der Linien der beiden Dublette. Diese Formel bekommt man leicht aus (2), wenn man für die statistischen Gewichte Zahlen einsetzt, die aus dem Zeemaneffekt folgen, das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten A der beiden Linien eines jeden Dubletts gleich Eins annimmt und als vollkommen zulässige Näherung für jedes Dublett statt der Wellenlänge einer jeden Linie die mittlere Wellenlänge der Linien der Dubletts einführt.

Die Methode der Messungen und die Berechnung von σ waren dieselben, wie sie im Aufsatz von einem von uns[3] beschrieben sind. Hier

---

[1] R. Ladenburg, H. Kopfermann und A. Carst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 255.

[2] W. Prokofiew, Phil. Mag. (6) **3**, 1010, 1927.

[3] D. Roschdestwensky, W. Prokofiew, l. c.

soll ein Fehler erwähnt werden, der durch die Unrichtigkeit der Sellmeierschen Formel bedingt ist, und zu einer scheinbaren Abhängigkeit des σ von der Dampfdichte führt.

Die anomale Dispersion wird nach der Methode von Puccianti beobachtet. In den einen Zweig des Interferometers wird ein evakuiertes Rohr mit Kaliumdampf eingeführt. Die Länge der Dampfschicht wird durch die Länge d des elektrischen Ofens bestimmt. Durch Einbringen einer planparallelen Platte in den anderen Zweig nach der Methode von Roschdestwensky erhält man in der Nähe der Absorptionslinien Haken.

Wenn man zur Vereinfachung statt der Dubletts Linien betrachtet und mit δ_1 und δ_2 die Abstände der Haken von der roten bzw. violetten Linie bezeichnet, so erhält man aus der Sellmeierschen Formel

$$\sigma = C\frac{\delta_1^2}{\delta_2^2}. \tag{4}$$

Ist die Länge d der Dampfschicht bekannt, so kann man die Größe

$$\varrho_1 = 4\pi\mathfrak{N}_1\frac{e^2}{m} = C_1\frac{\delta_1^2}{d}, \tag{5}$$

die der Dampfdichte proportional ist, für das rote Dublett berechnen. Die Konstanten C und C_1 können mit großer Genauigkeit aus der Dicke und dem Brechungsindex der eingeführten Glasplatte bestimmt werden. Wird eine andere Glasplatte eingeführt so ändern sich δ_1 und δ_2, die Gleichungen (4) und (5) bleiben aber bestehen. Die Dispersion wird dabei an einer anderen Stelle der Dispersionskurve bestimmt. Die wirksame Länge d kann nur ganz angenähert ermittelt werden, da die Dampfdichte nicht gleichmäßig ist. Jedoch zeigen die so berechneten ϱ_1, ob sich σ mit ϱ_1 verändert. Auf das Verhältnis hat aber die ungenaue Bestimmung von d keinen Einfluß. Die Dampfdichte wird durch Änderung des Heizstromes des elektrischen Ofens variiert.

In Tabelle 1 a sind die Resultate von Prokofiew zusammengestellt; jedes σ ist ein Mittelwert aus Messungen für dieselben ϱ_1, aber verschiedene δ. Aus der Tabelle sieht man, daß im Intervall $\varrho_1 . 10^{24} = 45$ bis $\varrho_1 . 10^{24} = 11$ σ nahezu konstant bleibt, weiterhin aber sich um 12 % vermindert. Es hat somit den Anschein, als ob σ bei kleinerer Dichte kleiner wird. Diese Schlußweise ist indessen nicht richtig.

Bei großen Dampfdichten sind die Abstände der Haken groß und man kann mit verschiedenen Glasplatten eine Reihe von σ für verschiedene δ_1 und δ_2 mit einem Relativfehler von weniger als 0,5 % bekommen. Bei

kleinen Dampfdichten rücken die Haken nahe an die Absorptionslinie heran (0,5 bis 0,15 Å). Die Messungen müssen bei kleinen δ ausgeführt werden und der Relativitätsfehler steigt bis zu 10 %. Andererseits kann für kleine δ ($< 0{,}5$ Å), d. h. in der Nähe der Absorptionslinie, die Sellmeiersche Formel, wie schon Roschdestwensky[1] fand, versagen. Beides bezieht sich nur auf das violette Dublett, da in der Nähe des roten die Dispersion 100 mal, also δ 10 mal größer ist als beim violetten.

Tabelle 1 a.

$\varrho_1 \cdot 10^{24}$	σ
45	111
43	111
40	113
37	111
23	112
21	111
19	106
16	110
11	111
8	106
6	101
4	103
3	101
2	98

Tabelle 1 b.

$\varrho_1 \cdot 10^{24}$	σ
11	112
3	112
2	110
1,5	108
0,7	108
0,3	100

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Messungen bei geringer Dampfdichte mußte, um δ_2 zu vergrößern, die Dampfschicht größer gemacht werden; gleichzeitig werden die Haken aus dem Gebiete, wo die Sellmeiersche Formel unrichtig ist, beseitigt. Das Interferometer wurde verlängert; statt des 25 cm langen Quarzrohres wurde eines von 100 cm Länge benutzt. Der elektrische Ofen war jetzt, statt der früheren 8 cm, 64 cm lang, so daß d für dieselben ϱ_1 8 mal und δ_2 etwa 3 mal größer wurde (5).

Die Ergebnisse der neuen Messungen sind in der Tabelle 1 b aufgeführt. Für $\varrho_1 \cdot 10^{24} = 11$ hat σ den früheren Wert; jetzt bekommt man aber auch für $\varrho_1 \cdot 10^{24} = 3$ und 2 den konstanten Wert von σ; im Vergleich zu den früheren Messungen ist σ für diesen Wert von ϱ_1 um 11 % gestiegen. Für noch kleineres ϱ_1, für welches die Messungen wieder bei $\delta_2 < 0{,}5$ Å ausgeführt werden müssen, zeigt σ einen systematischen Abfall.

[1] D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 336, 1912.

Daraus ist zu schließen, daß σ nicht von ϱ_1, sondern nur von δ_2 abhängt, d. h. daß die Sellmeiersche Formel in der Nähe der Absorptionslinie versagt. Das wird besonders deutlich, wenn man die alten und neuen Werte von σ als Funktion von δ_2 aufträgt (Fig. 1).

Da experimentell sehr viele Punkte gefunden waren (bis 130), wurde folgendermaßen verfahren: die Abszissenachse wurde von $\delta_2 = 0{,}15$ Å ab in Intervalle von 0,05 Å geteilt. Aus allen σ, die einem Bereich angehören, wurde ein Mittelwert (arithmetischer) gebildet und als Ordinate entsprechend der Mitte des Bereiches aufgetragen. Dabei muß erwähnt werden, daß bei jeder Messung $4\,\delta$ bestimmt wurden (je zwei für jede Linie des Dubletts); das in Fig. 1 als Abszisse aufgetragene δ_2 ist das kleinste von allen vier für das violette Dublett. Für $\delta_2 > 0{,}7$ Å haben

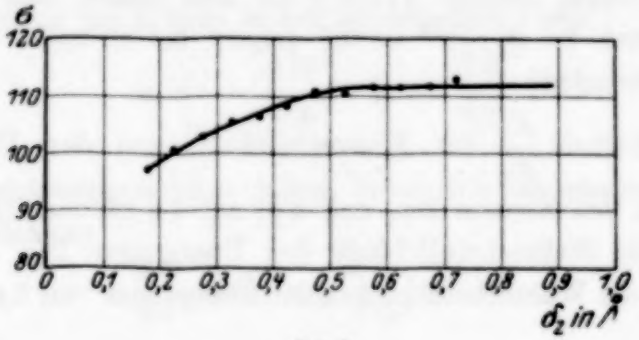


Fig. 1.

wir drei Werte, von da ab bis 1,00 Å vier Werte, die bis zu 1,5 % von der weitergezogenen Kurve entfernt liegen.

Aus Fig. 1 ersieht man, daß für $\delta_2 < 0{,}5$ Å σ einen anomal kleinen Wert (bis 97) hat, dann allmählich ansteigt und bei $\delta_2 \geqq 0{,}5$ Å einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert (111,5) erreicht. Für $\delta_2 < 0{,}5$ Å erreicht die Verkleinerung von σ 14 %.

Das Versagen der Sellmeierschen Formel in der Nähe der Absorptionslinie wird somit hier bestätigt; aus den Dispersionskurven von Roschdestwensky[1] kann man ersehen, daß die σ in der Nähe der Absorptionslinie kleiner ausfallen müssen, genau so, wie es hier beobachtet wird.

Es sei hier nochmals auf die prinzipielle Bedeutung dieses Versagens der Dispersionsformel hingewiesen; es findet so weit von der Absorptionslinie statt, daß es keineswegs durch die Breite der Absorptionslinie (ν' nach Voigt) erklärt werden kann. Vielleicht wird die Quantentheorie eher

[1] D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 336, 1912. (Siehe die Kurve.)

den richtigen Ausdruck für die Dispersion finden, als die klassische. Das Versagen der Dispersionsformel bedeutet zweifellos auch das Versagen bei der magnetischen Drehung der Polarisationsebene. Überhaupt sind alle Folgerungen, die auf Messungen näher als 0,5 Å von der Absorptionslinie beruhen, nicht als streng richtig zu betrachten. Leider ist es zurzeit nicht möglich, wenn auch angenähert, an der Dispersionsformel die nötige Korrektion anzubringen, da die Messungen in der Nähe der Absorptionslinie wegen der ungenügenden Dispersion des Spektralapparates nicht genau genug sind. Doch ist eine solche genaue Untersuchung zweifellos möglich und wird demnächst von dem einen von uns ausgeführt werden.

Der Mittelwert aus allen Bestimmungen von σ, die bei $\delta_2 \geqq 0{,}5$ Å ausgeführt wurden, beträgt $111{,}5 \pm 1{,}5$ und bleibt, wie Versuche für $\delta_2 \geqq 0{,}5$ Å auch bei $\varrho_1 \cdot 10^{24} = 0{,}7$ zeigen, bei 65facher Änderung der Dampfdichte konstant.

Das Verhältnis $\frac{A_1'}{A_2'}$ der Wahrscheinlichkeiten der Übergänge des Elektrons von den Niveaus $2\,p_1$ und $3\,p_1$ auf $1\,s$ ist nach (3) gleich 30,7. Setzt man die Wahrscheinlichkeit des Überganges $2\,p_1 \rightarrow 1\,s$ gleich 100, so wird die Wahrscheinlichkeit des Überganges von $3\,p_1 \rightarrow 1\,s$ gleich $\frac{100}{30{,}7} = 3{,}25$.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Zum Aufbau der Schrödingerschen Gleichung.

Von **A. Isakson** in Leningrad.

(Eingegangen am 7. Januar 1927.)

Es wird die Aufgabe gestellt, die Schrödingersche Gleichung auf Grund einer Verallgemeinerung der Hamilton-Jacobischen ($H-J$) Gleichung aufzubauen.

I. Der Fall der klassischen Mechanik in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes.

1. Das Feld der Momente und der Geschwindigkeiten. Verstehen wir unter $H(t, q_i, p_i)$ die Hamiltonsche Funktion, so können wir die Bewegungsgleichungen (falls wir es mit einem holonomen und konservativen System zu tun haben) in der kanonischen Form

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

schreiben.

Diese Gleichungen werden gelöst, indem wir das Integral der $H-J$-Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(t, q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i}\right) = 0$$

suchen.

Ist S als vollständiges Integral bestimmt, so haben wir S als Funktion der $n+1$ unabhängigen Variabeln q_i, t und n willkürlichen Konstanten α_i zu betrachten. Sodann können wir auch

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$$

und

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

ansehen als Funktionen von q_i, t und α_i. In diesem Sinne können wir von dem Geschwindigkeitsfeld bzw. dem Momentenfeld sprechen.

Die n neuen Bedingungen

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = -\beta_i$$

bestimmen q_i als eindeutige Funktionen von t und (α_i, β_i). Somit sind selbstverständlich auch p_i bzw. $\dot{q}_i$ als eindeutige Funktionen von t und (α_i, β_i) gegeben.

Im Falle der stationären Bewegung haben wir

$$S = -Et + W(q_i) \tag{1}$$

zu setzen. Hier ist E eine Konstante, welche die Bedeutung der Gesamtenergie hat. Dann nimmt die $H - J$-Gleichung die Form

$$H - E = 0 \tag{2}$$

an. Weiter haben wir

$$p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i}$$

zu setzen.

Wir können jetzt sagen, daß die Aufstellung der n Bedingungen

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_i} = -\beta_i$$

mit der Auswahl einer solchen Kurve im n-dimensionalen Raume $(q_1, q_2 \dots q_n)$ äquivalent ist, deren Richtung in jedem ihrer Punkte mit der Richtung des n-dimensionalen Vektors $(\dot{q}_1, \dot{q}_2 \dots \dot{q}_n)$ zusammenfällt.

2. Aufbau der Schrödingerschen Gleichung für einen Massenpunkt (stationäre Bewegung). Wir setzen voraus, daß die Bedingung:

$$\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_y}{\partial y} + \frac{\partial p_z}{\partial z} = 0 \tag{3}$$

neben der $H - J$-Gleichung (2) befriedigt sein muß. Daraus folgt, da

$$p_x = \frac{\partial W}{\partial x} \text{ usw.},$$

daß

$$\Delta W = 0 \tag{4}$$

ist. Wir setzen jetzt nach Schrödinger

$$W = k \log \psi.$$

Da

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{k}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ usw.}$$

und

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = \frac{k}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{k} \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 \text{ usw.},$$

so haben wir

$$\Delta W \equiv \frac{k}{\psi} \Delta \psi - \frac{1}{k} \left[\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z}\right)^2 \right].$$

Da wir außerdem noch die $H - J$-Gleichung als gültig ansehen, so gilt:

$$\Delta W \equiv \frac{k}{\psi} \Delta \psi - \frac{1}{k} \, 2m(E - V) = 0.$$

Oder, wenn man $k = \frac{h}{2\pi}$ setzt,

$$\Delta \psi - \frac{2\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0.$$

Diese Gleichung stimmt mit der entsprechenden Gleichung von Schrödinger überein. Es ist klar, daß die Schrödingersche Gleichung die Bedingung (3) zur Folge hat, wenn man die $H - J$-Gleichung als erfüllt voraussetzt. Wird dies nicht angenommen, so führt die Schrödingersche Gleichung zu der Beziehung

$$\frac{k}{2m}\left(\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_y}{\partial y} + \frac{\partial p_z}{\partial z}\right) + \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V = E. \qquad (5)$$

Und auch umgekehrt ist es möglich, von der Beziehung (5) ausgehend, die Schrödingersche Gleichung zu erhalten. Die erweiterte $H - J$-Gleichung muß zu anderen Bewegungsgleichungen führen und andere Beziehungen zwischen p_i und $\dot{q}_i$ zur Folge haben. Doch erlaubt uns immer die $H - J$-Methode die p_i und q_i, also auch die $\dot{q}_i$ als Funktionen von t zu bestimmen, obgleich die Bewegungsgleichungen in der gewöhnlichen Form

$$F(\ddot{q}^i, \dot{q}^i, q_i, t) = 0$$

nicht gegeben sind.

Ich glaube, es liegt nahe anzunehmen, wenn wir die Energievorstellungen der klassischen Mechanik beibehalten, daß das Glied

$$\frac{k}{2m}\left(\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_y}{\partial y} + \frac{\partial p_z}{\partial z}\right) = \frac{k}{2m}\operatorname{div} \boldsymbol{p}$$

die Intensität der Zuströmung der Energie in das Volumen, welches mit dem Massenteilchen erfüllt ist, bedeutet.

Es sind a priori folgende drei Hypothesen möglich:

1. Wir stellen die Hypothese auf, daß die $H - J$-Gleichung als Grenzfall der verallgemeinerten Gleichung (5) zu betrachten ist. Das heißt, wir stellen die Hypothese auf, nur solche Lösungen der Schrödingerschen Gleichung als gültig anzusehen, welche die Gleichung (5) in die $H - J$ mit $\nu \to 0$ überführen.

Daß nicht jede Lösung der Schrödingerschen Gleichung unserer Hypothese entspricht, ersieht man aus dem einfachen Beispiel des Schrödingerschen Oszillators. Es ist in diesem Falle

$$\frac{\frac{k}{2m}\operatorname{div} \boldsymbol{p}}{\frac{k}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} = k\frac{\frac{dp}{dx}}{p^2} = \frac{\beta}{\nu}.$$

(β ist eine Größe, welche konstant bleiben kann, wenn ν sich ändert.)

2. Die $H - J$-Gleichung muß immer erfüllt sein. In diesem Falle haben wir die simultanen Lösungen der Gleichung (2) und der Schrödingerschen Gleichung aufzusuchen.

3. Es gibt eine allgemeine Gleichung, welche, wenn ν groß genug ist, in (5), und wenn ν klein genug ist, in die $H - J$-Gleichung übergeht.

Es ist klar, daß diese drei Hypothesen die folgende Hypothese enthalten.

Für große ν ist die Schrödingersche Gleichung und für kleine ν die $H - J$-Gleichung gültig.

3. Die Schrödingersche Gleichung für ein holonomes und konservatives System von n Freiheitsgraden (stationäre Zustände). In diesem Falle nimmt die kinetische Energie die folgende Form an:

$$T = \tfrac{1}{2} a_{\alpha\beta} \dot{q}_\alpha \dot{q}_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2 \ldots n).$$

(Hier ist die relativistische Schreibweise gewählt.) a_{ik} sind hier die Funktionen von q_i und sind der Beziehung

$$a_{ik} = a_{ki}$$

unterworfen.

Wir bilden die Determinante

$$a = \| a_{ik} \|$$

und die Größen

$$a^{ik} = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial a_{ik}}.$$

Die Momente sind durch die Gleichungen

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = a_{i\beta} \dot{q}_\beta$$

definiert. Aus der Definition der a^{ik} und p_i folgt, daß

$$\dot{q}^i = a^{i\alpha} p_\alpha$$

und

$$T = \tfrac{1}{2} a^{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta$$

ist. Die $H - J$-Gleichung nimmt jetzt die Form

$$\frac{1}{2} a^{\alpha\beta} \frac{\partial W}{\partial q_\alpha} \frac{\partial W}{\partial q_\beta} + V = E \tag{6}$$

an und die Gleichung (5) geht in die Beziehung

$$\frac{k}{2} a^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial q_\beta} - p_\sigma \begin{Bmatrix} \alpha\beta \\ \sigma \end{Bmatrix} \right) + \frac{1}{2} a^{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta + V = E \tag{7}$$

über. Daraus folgt

$$\frac{k}{2} a^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} - \frac{\partial W}{\partial q^\sigma} \begin{Bmatrix} \alpha\beta \\ \sigma \end{Bmatrix} \right) + \frac{1}{2} a^{\alpha\beta} \frac{\partial W}{\partial q^\alpha} \frac{\partial W}{\partial q^\beta} + V = E. \tag{8}$$

Setzen wir dann $W = k \log \psi$, so haben wir

$$\frac{\partial W}{\partial q^\alpha} = \frac{k}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial q_\alpha},$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} = \frac{k}{\psi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} - \frac{1}{k}\frac{\partial W}{\partial q_\alpha}\frac{\partial W}{\partial q_\beta}$$

und folglich

$$a^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial \psi}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} - \frac{\partial \psi}{\partial q_\sigma}\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ \sigma\end{Bmatrix}\right) - \frac{2}{k^2}(E-V)\psi = 0. \tag{9}$$

II. Die Schrödingersche Gleichung in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Es ist bekannt[1], daß die Bewegungsgleichungen für ein geladenes Teilchen wie folgt geschrieben werden können:

$$\frac{d}{dS}\frac{\partial A}{\partial U^i} - \frac{\partial A}{\partial x^i} = 0,$$

wenn man

$$A = c^2 m\sqrt{g_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta} + e\Phi_\alpha u^\alpha$$

setzt. Hier sind die Konstanten m und e die invariante Masse und Ladung, u^i die Vierergeschwindigkeit, Φ_i das Viererpotential und g_{ik} der fundamentale Tensor. Setzt man

$$p_i = m c^2 g_{i\alpha} u^\alpha + e\Phi_i \tag{10}$$

und

$$H = -A + p_\alpha u^\alpha,$$

so kann man die Bewegungsgleichungen in der kanonischen Form wie folgt schreiben:

$$\frac{dp_i}{ds} = -\frac{\partial H}{\partial u^i}, \quad u^i = \frac{\partial H}{\partial p^i}.$$

Setzt man

$$p_\alpha = \frac{\partial S}{\partial x^\alpha}, \tag{11}$$

so sind die Bewegungsgleichungen erfüllt, wenn S der Gleichung

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial x^\alpha}, x^\alpha\right) = 0$$

und der äquivalenten Gleichung

$$H^* = g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial S}{\partial x_\alpha} - e\Phi^\alpha\right)\left(\frac{\partial S}{\partial x_\beta} - e\Phi_\beta\right) - m^2 c^4 = 0$$

genügt[2].

---

[1] De Donder, C. R. **182**, 1380, 1926.
[2] Derselbe, l. c.

Wir stellen jetzt die folgende Hypothese auf

$$k g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial x^\beta} - \left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \sigma\end{matrix}\right\} p_\sigma\right) + H^* = 0. \tag{12}$$

Daraus folgt wegen (11)

$$k g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} - \frac{\partial S}{\partial x^\sigma}\left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \sigma\end{matrix}\right\}\right) + H^* = 0.$$

Setzen wir $S = k \log \psi$, so bekommen wir

$$\frac{\partial S}{\partial x^\alpha} = \frac{k}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha},$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} = \frac{k}{\psi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} - \frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial x^\alpha}\frac{\partial S}{\partial x^\beta},$$

$$g^{\alpha\beta}\frac{\partial S}{\partial x^\alpha}\frac{\partial S}{\partial x^\beta} = g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial S}{\partial x^\alpha} - e\Phi_\alpha\right)\left(\frac{\partial S}{\partial x^\beta} - \Phi_\beta\right) - e^2 \Phi_\alpha \Phi_\beta g^{\alpha\beta} + \frac{2ke}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha}\Phi_\beta g^{\alpha\beta}$$

und endlich

$$g^{\alpha\beta}\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} - \left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \sigma\end{matrix}\right\}\frac{\partial \psi}{\partial x^\sigma}\right] - \frac{2e}{k}\frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha}\Phi_\beta g^{\alpha\beta} + \frac{e^2}{k^2}\left[\Phi_\alpha \Phi_\beta g^{\alpha\beta} - \frac{m^2 c^4}{e^2}\right] = 0. \tag{13}$$

Im Falle der speziellen Relativitätstheorie haben wir

$$g^{11} = g^{22} = g^{33} = -1, \quad g^{44} = +1, \quad g^{ik} = 0 \ (i \neq k)$$

zu setzen. Bezeichnen wir noch

$$\Phi_1 = \mathfrak{A}_1, \quad \Phi_2 = \mathfrak{A}_2, \quad \Phi_3 = \mathfrak{A}_3, \quad \Phi_4 = -V,$$

so folgt aus (13)

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{2e}{k}\left(\frac{V}{c}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{A}\,.\,\mathrm{grad}\,\psi\right) - \frac{e^2}{k^2}\left(V^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2 c^4}{e^2}\right) = 0. \tag{14}$$

Und dies stimmt mit der Schrödingerschen Gleichung überein.

Sieht man die invariante Masse und Ladung als konstante Größen an, so ist es leicht zu zeigen, daß der Ausdruck

$$\frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial p_y}{\partial y} + \frac{\partial p_z}{\partial z}$$

oder

$$g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial x^\beta} - p^\sigma \left\{\begin{matrix}\alpha\beta\\ \sigma\end{matrix}\right\}\right)$$

mit dem Ausdruck

$$m\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}+\frac{\partial u_z}{\partial z}\right),$$

indem man die folgende Beziehung berücksichtigt:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,\Phi_a g^{a\sigma}}{\partial x^\sigma}=0$$

bzw.

$$\frac{c^2 m}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}\,u^\sigma}{\partial x^\sigma}$$

äquivalent ist.

Es liegt nahe anzunehmen, daß wir es mit einer Art Flüssigkeitsbewegung zu tun haben.

Das Verhältnis zwischen unserer Betrachtungsweise und derjenigen von Madelung lassen wir außer Betracht.

Leningrad, Polytechnisches Institut.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Über die heutzutage populärsten Erklärungen der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung., S. 376.

Aoyama, S., Kimura, K. u. Nishina, Y. Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung. S. 810.

Bessonow, N. A. s. Kusnezow.

Blinow, W. s. Predwoditelew.

Bothe, W. Bemerkung zur Zerstreuung magnetischer Elektronen. S. 543.

Broszko, M. Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten. S. 146.

Braunbek, Werner. Eine gittertheoretische Berechung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Steinsalzkristalle. S. 684.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Neons (Ne II). I. S. 157.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien. S. 58.

Carrelli, A. und Pringsheim, Peter. Die Bildungswärme der K_2-Moleküle. S. 643.

Cittert, P. H. van s. Burger.

Coelingh, Frl. M. s. Ornstein.

Czerny, M. Die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe. S. 235.

Dirac, P. Über die Quantenmechanik der Stoßvorgänge. S. 585.

Dorsch, Karl E. und Kallmann, Hartmut. Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff, Stickstoff und Argon. S. 565.

Dussler, Ernst. Experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors. S. 286.
und Gerlach, W. Eiseneinkristalle. III. Mitteilung. Die Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen. S. 279.

Eggert, J. und Noddack, W. Berichtigung zu der Arbeit: Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. S. 155.

Elsner, G. s. Sauerwald.

Eymers, Frl. J. G. s. Ornstein.

Fränz, Hans. Ein Meßinstrument für starke α-Strahlenpräparate. S. 757.

Franck, J. und Kuhn, H. Über Absorption und Fluoreszenz von Silberbromid- u. Silberchloriddampf. S. 607.
— s. Hogness.

Friedrich, W. und Goldhaber, G. Zur Frage der azimutalen Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgenstrahlung. S. 700.

Füchtbauer, Chr. s. Weizel.

Fürth, Reinhold. Die absolute Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten mit der Ellipsoidmethode. S. 256.

Gamow, G. s. Prokofiew.

Gapon, E. N. Der Durchmesser der Atome und der photoelektrische Effekt. S. 535.
— Über ultrarote Absorptionsspektra der Flüssigkeiten. S. 600.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg.

Gerhardt, Ulrich. Interferenzmikroskopische Messung kleiner Teilchen bis herab zu solchen von etwa 150 mμ Durchmesser. S. 397.

Gerlach, W. s. Dussler.

Gleich, G. v. Bemerkungen zu den Gravitationsgleichungen der Allgemeinen Relativitätstheorie. S. 118.

Goens, E. s. Grüneisen.

Goldhaber, G. s. Friedrich.

Goos, Fr. und Koch, P. P. Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. S. 855.

Greinacher, H. Über die Registrierung von α- und H-Strahlen nach der neuen elektrischen Zählmethode. S. 319.

Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallen. V. Elektrizitäts- und Wärmeleitung von ein- und vielkristallinen Metallen des regulären Systems. S. 615.

Heitler, Walter. Freie Weglänge und Quantelung der Molekültranslation. S. 161.

— und London, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. S. 455.

Hilsch, Rudolf. Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle. S. 421.

— Die Absorptionsspektra einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz. S. 860.

Hirschhorn, S. J. Über die fortschreitende Bewegung eines Piezoquarz-Kristalls im elektrischen Felde. S. 223.

Hogness, T. R. und Franck, J. Über den Nachweis der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischen Dissoziationsprozessen. S. 26.

Hori, Takeo. Über die Analyse des Wasserstoffbandenspektrums im äußersten Ultraviolett. S. 834.

Hylleraas, Egil A. Gleichgewichtslage der Atome, Doppelbrechung und optisches Drehungsvermögen von β-Quarz. S. 871.

Isakson, A. Zum Aufbau der Schrödingerschen Gleichung. S. 893.

Jordan, P. Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II. S. 1.

— Über die Polarisation der Lichtquanten. S. 292.

— Zur Quantenmechanik der Gasentartung. S. 473.

Kačura, T. s. Nasledow.

Kallmann, Hartmut s. Dorsch.

Kellner, Georg W. Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie. S. 91.

— Der Grundterm des einfach ionisierten Lithiums nach der Schrödingerschen Theorie. S. 110.

Kellström, Gunnar. Die L-Absorptionssprünge des Silbers. S. 269.

Kennard, E. H. Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen. S. 326.

Kimura, K. s. Aoyama.

Klemensiewicz, Z. Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassischen Mechanik und der Erfahrung bei Wärmestrahlung. II. S. 373.

Klüber, H. von. Quantitative Untersuchungen an Absorptionslinien im Sonnenspektrum. S. 481.

Koch, P. P. s. Goos.

Koenigsberger, J. Zu einer Bemerkung von St. Rybar über Aufhängedrähte. S. 540.

Kolhörster, Werner. Notiz zum sogenannten Barometereffekt der Höhenstrahlung. S. 754.

Kolossowsky, N. v. Berichtigung zu der Abhandlung „Die experimentelle Begründung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und seiner Verallgemeinerung. S. 756.

Kondratjew, V. und Leipunsky, A. Über die kritischen Spannungen des Jods. S. 708.

Korn, Arthur. Schrödingers Wellenmechanik und meine mechanischen Theorien. Berührungspunkte und Divergenzen. S. 745.

Kuhn, H. s. Franck.

—, W. Polarisierbarkeit der Atomkerne und Ursprung der γ-Strahlen. S. 32.

Kutzner, Walther. Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz in der radioaktiven Strahlung. (Messungen an Polonium.) S. 655.

Kusnezow, W. D. und Bessonow, N. A. Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen. S. 226.

Laar, J. J. van. Zur vorstehenden Berichtigung von Herrn N. v. Kolossowsky. S. 756.

Lanczos, Kornel. Zur Dynamik der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 773.

Landé, A. Zur Wellenmechanik der Kontinua und Elektrodynamik. S. 768.

Laschkarew, W. Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus der Lichtquantentheorie. S. 359.

— Zur Theorie der Bewegung von Materie und Licht im Gravitationsfelde. S. 361.

Leipunsky, A. s. Kondratjew.
Leiss, Carl. Über Quarz-Doppel-Monochromatoren und einen neuen vereinfachten Fluorit-Vakuum-Spektrographen für das Schumann-Gebiet. S. 133.
Levi, G. R. Hexagonale Kristallstruktur des Thaliums. S. 603.
Levy, S. s. Rausch von Traubenberg.
Lewschin, W. L. s. Wawilow.
London, F. s. Heitler.
Michel, G. Über die Austrittsarbeit der Glühelektronen. S. 403.
Myssowsky, L. und Tschishow, P. Spuren der α-Teilchen in dicker Bromsilber-Gelatineschicht der photographischen Platten. S. 408.
— und Tuwim, L. Absorptionskurve der Höhenstrahlung im Wasser. S. 369.
Nasledow, D. und Kaʃura, T. Einfluß der Entladungsform auf die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum. S. 216.
Nishina, Y. s. Aoyama.
Noddack, W. s. Eggert.
Ornstein, L. S., Coelingh, Frl. M. und Eymers, Frl. J. G. Intensitätsverhältnis für Dubletts mit größeren Frequenzdifferenzen. S. 653.
Patterson, A. L. Über das Gibbs-Ewaldsche reziproke Gitter und den dazugehörigen Raum. S. 596.
Predwoditelew, A. und Blinow, W. Über den Einfluß des Kristallwassers auf den Photoeffekt in Kristallhydraten. II. S. 207.
Pringsheim, Peter s. Carrelli.
Prokofiew, W. und Gamow, G. Anomale Dispersion an den Linien der Hauptserie des Kaliums (Verhältnis der Dispersionskonstanten des roten und violetten Dubletts. S. 887.
Przibram, Karl. Nachtrag zu der Mitteilung: „Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II". S. 542.
Rausch von Traubenberg, H. und Levy, S. Über den Einfluß schwacher Magnetfelder auf den Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes. S. 549.
Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum. S. 762.
Reichenbächer, Ernst. Die Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation. S. 517.
Reis, A. Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen. S. 353.
Rump, Walther. Berichtigung zu der Arbeit: Energiemessungen an Röntgenstrahlen. S. 396.
Sauerwald, F. und Elsner, G. Über den inner- und zwischenkristallinen Bruchvorgang in Systemen aus großen Kristallen von Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sowie über dabei erfolgende Kristallisationen. S. 36.
Schmidt, Harry. Über den Begriff der erzwungenen Schwingung. S. 113.
Sugiura, Y. Über die numerische Bestimmung der Mittelwerte zwischen Ortho- und Paratermen von He und Li^+ bei Berücksichtigung des Polarisationsgliedes in der quantenmechanischen Störungstheorie. S. 190.
Terenin, A. Optische Dissoziation der Salzmoleküle. S. 713.
Trumpy, B. Berichtigung zu meiner Arbeit „Über Intensität und Breite von Spektrallinien". S. 156.
— Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. S. 575.
Tschetverikova, M. Entmagnetisierung von Eisenverbindungen durch elektrische Schwingungen. S. 139.
Tschishow, P. s. Myssowsky.
Tuuk, J. H. van der. Höhere Multipletts im Röntgenspektrum. S. 737.
Tuwim, L. s. Myssowsky.
Unsöld, Albrecht. Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die Dynamik der Sonnenchromosphäre. S. 793.
Voigt, Bodo. Über die Messung von Dielektrizitätskonstanten absorbierender Flüssigkeiten. S. 70.

Wawilow, S. I. Eine Möglichkeit des experimentellen Nachweises der Rotverschiebung der Resonanzstrahlung bei wiederholten Reemissionen. S. 537.
— und Lewschin, W. L. Berichtigung zu unserer Arbeit: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien". S. 539.
Wehrli, M. Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung. S. 301.
Weizel, W. und Füchtbauer, Chr. Kernschwingungen im Bandenspektrum des Heliums. S. 431.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Die Modelle von Wasserstoff und Helium. S. 385.
— Die chemische Konstante zweiatomiger Molekeln. S. 392.
Wolf, K. Lothar. Über eine Glühkathoden-Vakuumentladung in Gasen und Metalldämpfen, besonders in Eisendampf, und ihre spektroskopische Verwendbarkeit. S. 170.
Wrede, Erwin. Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld. S. 261.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

45. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 258 Textfiguren

(Abgeschlossen Oktober — November 1927)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 5. Oktober 1927.

Seite

Alexander Smakula, Einige Absorptionsspektra von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1927) 1

C. Runge † und **R. Mannkopff,** Über die Beseitigung des Astigmatismus beim Rowlandschen Konkavgitter. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1927) 13

Wilhelm Schütz, Über natürliche Breite und Verbreiterung der *D*-Linien des absorbierenden Natriumdampfes durch Dampfdichte und Druck fremder Gase. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1927) 30

V. Kondratjew, Über den Mechanismus einiger chemischer Leuchtreaktionen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1927) 67

Reinhold Fürth, Über Diffusion im Schwerefelde. (Eingegangen am 19. August 1927) 83

M. Herzberger, Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen. (Eingegangen am 4. August 1927) 86

J. R. Katz, Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 1. Teil. Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom? (Eingegangen am 28. Juli 1927) 97

N. Kapzov und **S. Gwosdower,** Über die verschiedenen Schwingungsarten, die von einer Elektronenröhre in der Schaltung von Barkhausen und Kurz erzeugt werden. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1927) 114

G. I. Pokrowski, Über die Ursachen der Depolarisation des Lichtes in dispersen Systemen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927) . . 135

G. I. Pokrowski, Zur Frage nach der Intensität von Spektrallinien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927) 140

W. Tollmien, Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Broszko. (Eingegangen am 24. August 1927) 146

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 10. Oktober 1927.

L. A. Sommer, Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Rhodium. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1927) . . 147

R. O. Herzog und **W. Jancke,** Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1927) 194

H. Widmann, Untersuchungen über die Rekristallisation bei Silber und Kupfer. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1927) 200

Seite

Otto Klemperer, Über die Auflösung Wilsonscher Alphastrahlbahnen in Einzeltröpfchen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927) 225

E. Wertheimer, Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases. II. Teil. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1927) 231

Paul Hoefer, Galvanische Polarisation und Nervenreizung. (Eingegangen am 12. August 1927) 261

Heinrich Mandel, Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Zweite Mitteilung.) (Eingegangen am 15. August 1927) 285

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 18. Oktober 1927.

H. Faxén und **J. Holtsmark,** Beitrag zur Theorie des Durchganges langsamer Elektronen durch Gase. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1927) 307

G. Kornfeld und **W. Steiner,** Die Lichtabsorption in trockenem Chlor. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927). 325

E. Hulthén, Feinstruktur und Elektronenterme einiger Bandenspektren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1927) 331

Z. Bay und **W. Steiner,** Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1927) 337

Walther Kutzner, Über Szintillationsspektren. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1927) 343

A. L. Narayan und **K. R. Rao,** Serien im ersten Funkenspektrum des Zinns (Sn II). (Eingegangen am 4. Juli 1927) 350

E. F. M. van der Held und **B. Baars,** Über den Parallelismus der Schwärzungskurven photographischer Platten bei Zeitvariation. (Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Reichsuniversität zu Utrecht, mitgeteilt vom Direktor Prof. L. S. Ornstein.) (Eingegangen am 19. August 1927) 364

J. Beckenkamp, Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1927) 369

N. Seljakow und **G. Kurdjumow** (röntgenographischer Teil) und **N. Goodtzow** (metallographischer Teil), Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des Kohlenstoffstahls. I. Teil. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1927) 384

W. A. Sokolow, Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1927) 409

M. Weingeroff, Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampfes mit der Temperatur des gesättigten Dampfes. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1927) 416

L. Landau, Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik. (Eingegangen am 27. Juli 1927) 430

Gr. Landsberg, Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. II. Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927) 442

Seite

E. Friederich, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn A. Reis, Karlsruhe, „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen". (Eingegangen am 31. August 1927) 449

Karl Becker, Zur Kristallstruktur des Thalliums. (Eingegangen am 3. September 1927) 450

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 3. November 1927.

O. Oldenberg, Über die Intensitätsverteilung in Woods Resonanzserie des Jodmoleküls. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. September 1927) . . 451

P. Ehrenfest, Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. (Eingegangen am 5. September 1927) 455

R. de L. Kronig, Zur Theorie des Kerreffekts in Gasen. I. Lineare Effekte. (Eingegangen am 26. August 1927) 458

A. v. Hippel, Zur physikalischen Bedeutung der „elektrolytischen Lösungstension". (Eingegangen am 10. September 1927) 471

M. Czerny, Die Darstellung der ultraroten Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe nach der Schrödingerschen Theorie. (Eingegangen am 30. August 1927) 476

Y. Sugiura, Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1927) 484

Clemens Schaefer, Frank Matossi und **Florenz Dane,** Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1927) 493

Frank Matossi und **Florenz Dane,** Reflexion, Dispersion und Absorption von Kalkspat im Absorptionsgebiet bei $7\,\mu$. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1927) 501

R. de L. Kronig, Zur Theorie des Faradayeffekts in Gasen. I. Lineare Effekte. (Eingegangen am 8. September 1927) 508

K. Donat und **K. Philipp,** Die Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hahn-Meitner.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1927) . . 512

W. Elsasser, Zur Theorie der Stoßprozesse bei Wasserstoff. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1927) 522

Udo Wegner, Über die statistische Reihe vom Charlierschen A-Typ und die Boltzmannsche Gleichung. (Eingegangen am 20. August 1927) . . . 539

N. Seljakow, A. Krasnikow und **T. Stellezky,** Die Struktur der Linien $K\alpha$ der Elemente Cu bis Ca. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1927) 548

F. Ehrenhaft, Der gegenwärtige Stand der Frage über die Existenz von Ladungen kleiner als das Elektron. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927) 557

E. Wasser, Die Fehlerbestimmung der Ehrenhaftschen Methode zur Ermittlung kleinster Ladungen an einzelnen Probekörpern. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927) 561

Seite

Konrad Büttner, Die Abhängigkeit der Höhenstrahlungsschwankungen von der Sternzeit. (Nach Messungen auf der Zugspitze gemeinsam mit Werner Feld in Kassel.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1927) 588

E. Wigner, Berichtigung zu der Arbeit: Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen. (Eingegangen am 8. September 1927) 601

J. Beckenkamp, Berichtigung zu der Arbeit: Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik 602

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. November 1927.

Lucy Mensing, Zur Theorie des Zusammenstoßes von Atomen mit langsamen Elektronen. (Eingegangen am 13. September 1927) 603

M. Minnaert, Die Intensität innerhalb Fraunhoferscher Linien. (Mitteilung des Physikalischen Laboratoriums Utrecht, Abt.: Heliophysikalisches Institut.) (Eingegangen am 6. September 1927) 610

James Taylor, Über eine neue photoelektrische Theorie der Funkenspannung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1927) 620

M. J. O. Strutt, Über die Berechnung elektromagnetischer Felder. (Eingegangen am 3. September 1927) 625

W. Geiss und **J. A. M. van Liempt,** Atomdeformation bei bearbeiteten Metallen. (Eingegangen am 30. September 1927) 631

J. J. van Laar, Über die Entropie und die „Entropiekonstante" von Gasen und Gasgemischen, und über die physikalische Bedeutung des „Elementarvolumens". (Eingegangen am 29. September 1927) 635

F. Sauerwald, E. Nowak und **H. Juretzek,** Über die Schwindung der Metalle und Legierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1927) 650

Ernst Reichenbächer, Eichinvariante Gravitationsgleichungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1927) 663

Karl Feussner, Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1927) 689

Helmut Neumann, Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis einiger Isolatoren und ihre Beeinflussung durch Röntgen- und γ-Strahlen. (Mitteilung aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Königsberg. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1927) 717

R. O. Herzog und **W. Jancke,** Bemerkung zu unserer Mitteilung: Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand. (Eingegangen am 10. Oktober 1927) 749

Berichtigung zu dem Aufsatz von G. Nyman: Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien 750

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 18. November 1927.

Seite

P. Jordan und **O. Klein**, Zum Mehrkörperproblem der Quantentheorie. (Eingegangen am 4. Oktober 1927) 751

P. Jordan, Über Wellen und Korpuskeln in der Quantenmechanik. (Eingegangen am 11. Oktober 1927) 766

G. Sachs und **H. Shoji**, Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt). (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1927) 776

D. Coster, Über die natürliche Breite der Röntgenspektrallinien. (Eingegangen am 6. Oktober 1927) 797

N. Gudris und **L. Kulikowa**, Der Photoeffekt an belichteten Salzen. (Eingegangen am 14. September 1927) 801

Udo Wegner, Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung. (Eingegangen am 25. August 1927) 808

Udo Wegner, Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung. (Eingegangen am 26. September 1927) 829

E. J. Perepelkin, Helligkeitsverteilung in einem Felde von selbstleuchtenden Linien in einer Ebene. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1927) 847

A. Arsenjewa, Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum des Rubins. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 20. September 1927) 851

D. Enskog, Das Bohrsche Magneton und die Radioaktivität. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. September 1927) 852

Adolf Smekal, Gittertheorie und elektrolytische Kristalleitfähigkeit. (Eingegangen am 5. Oktober 1927) 869

A. Jabłoński, Über die Bandenabsorption und Fluoreszenz des Cadmiumdampfes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1927) . . . 878

A. Batschinski, Bemerkungen über die Differenz $c_p - c_v$. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1927) 892

Autorenregister 895

Register zu Band 41 bis 45 898

Einige Absorptionsspektra von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen.

Von **Alexander Smakula** in Göttingen[1].

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1927.)

Die Arbeit knüpft wiederum an den Zusammenhang von hohem optischen Brechungsindex, lichtelektrischer Leitung und Phosphoreszenz an. Sie enthält außer den in der Überschrift genannten Spektren die Absorptionsspektra folgender Kristalle: 1. Reines NaBr (Fig. 2), 2. reines KJ (Fig. 5b), 3. 99% KCl + 1% KJ (Fig. 5a), 4. NaCl mit dem fremden Anion NO_3 (Fig. 10), 5. 85% NaCl + 15% AgCl (Fig. 7), 6. Mischkristalle aus AgBr und KBr (Fig. 6b). Die unter 5. und 6. genannten Messungen sprechen dafür, daß reines kristallines AgCl bzw. AgBr erst unterhalb 250 bzw. 260 mμ zu absorbieren beginnt.

§ 1. Aufgabe. Die Alkalihalogenidphosphore, die sich nach Pohl und Rupp[2] in Form großer klarer Kristalle herstellen lassen, haben die Möglichkeit gegeben, die Absorptionsspektra, die durch den Zusatz wirksamer Metalle erzeugt werden, auf direktem optischen Wege auszumessen.

Die Dissertation von Hilsch[3] hat kürzlich die Absorptionsspektra beschrieben, die Tl und Pb als wirksame Metalle verschiedener Phosphore hervorrufen. Es waren überraschend schmale Banden, die sich scharf von dem völlig durchsichtigen Untergrunde des Gitter-Grundmaterials abhoben. Sie erlaubten, die durch die Tl- bzw. Pb-Ionen im Gitter geschaffenen Energiestufen mit einer für einen festen Körper sehr bemerkenswerten Genauigkeit zu ermitteln. Tl und Pb, die Hilsch als wirksame Metallzusätze benutzte, waren gerade die Kationen, die in Verbindungen einen hohen optischen Brechungsindex erzeugten und nach einer von Gudden und Pohl[4] herrührenden Zusammenstellung bevorzugt zu lichtelektrischer Leitung und damit nach dem von Gudden und Pohl[5] gefundenen Zusammenhang auch zur Kristallphosphoreszenz führen. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die beiden Kationen Ag und Cu, die in der erwähnten Zusammenstellung von Gudden und Pohl auf Tl und Pb folgen, als wirksame Metalle für die Herstellung von Alkali-

[1] Göttinger Dissertation.
[2] R. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. **81**, 1161, 1926.
[3] R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.
[4] B. Gudden und R. Pohl, ebenda **16**, 42, 1923.
[5] Dieselben, ebenda **3**, 98, 1920; **21**, 1, 1924.

halogenidphosphoren zu verwenden. Sie sollen insbesondere Material zur Klärung der Frage sammeln, welchen Reaktionen bzw. Elektronensprüngen die Energiestufen der Phosphoreszenzerregung im einzelnen zuzuordnen sind.

§ 2. Versuchsanordnung und Meßtechnik glichen in allem wesentlichen der von Hilsch benutzten: Ein großer Doppelmonochromator mit Flußspat-, Quarz- und Steinsalzoptik lieferte das Meßlicht, dessen Absorption in den Kristallplatten mit einem lichtelektrischen Photometer nach Elster und Geitel bestimmt wurde. Ich verweise auf die Dissertation von Hilsch und die dort beschriebenen Einzelheiten. Die benutzten Kristalle hat mir größtenteils Herr cand. phys. Schröter hergestellt, während seiner langwierigen Vorarbeiten für die Anfertigung großer Kristalle aus Alkalifluoriden. — Der Zusatz der wirksamen Metalle zum Schmelzgut erfolgte, wo nichts anderes bemerkt wird, in Form von Chloriden.

§ 3. Die Meßergebnisse an Cu werden in der Fig. 1 zusammengestellt, und zwar in einer Form, die einen bequemen Vergleich mit den Befunden von Hilsch erlaubt.

Die Absorptionsbanden sind bei Zimmertemperatur erheblich breiter als für Tl und Pb. Die Absorptionskurve zeigt für Cu in NaCl eine Halbwertsbreite von etwa 30 mμ, in KCl sogar von etwa 40 mμ. — Für Tl und Pb lagen die Halbwertsbreiten in den gleichen Chloriden und Bromiden zwischen 6 und 13 mμ. In keinem der vier Fälle in Fig. 1 gelingt es, mehr als eine, und zwar die langwellige Absorptionsbande, zu beobachten. Bei den Bromiden ist das nicht verwunderlich. Man kann es von vornherein als aussichtslos bezeichnen, nach dem nächsten bei kürzeren Wellen folgenden Absorptionsstreifen zu suchen, da diesem bereits eine erhebliche Eigenabsorption des Grundmaterials, also des NaBr bzw. KBr, untergelagert sein muß. Die Eigenabsorption des KBr setzt bei 206 mμ ein (vgl. Fig. 6 b), die des NaBr bei 220 mμ. Ich gebe, da meines Wissens noch kein Absorptionsspektrum für reines NaBr in der Literatur mitgeteilt ist, in Fig. 2 das Absorptionsspektrum dieser Substanz.

Bei den Chloriden liegen die Verhältnisse zum Nachweis einer zweiten Absorptionsbande bei kürzeren Wellen insofern günstiger, als NaCl erst bei 172, KCl erst bei 181 mμ zu absorbieren beginnt. Infolgedessen ist es denkbar, daß der in den Chloriden unterhalb 230 mμ einsetzende Anstieg in Fig. 1 zu einem zweiten Maximum führt, das im Anfang des Schumanngebietes erreicht wird. Doch ist der unterhalb 230 mμ beginnende Anstieg der Absorption wahrscheinlich als der steile Einsatz einer Absorption zu deuten, die nach Art der konstitutionellen

Eigenabsorption des Grundmaterials weithin kontinuierlich ins Schumanngebiet hinein ansteigt. Eine solche Absorption ist in zwei Fällen zu erwarten: Erstens, wenn ein Teil der Kupferionen zu einer Mischkristallbildung führt, bei der sich die Absorptionsspektra der Komponenten

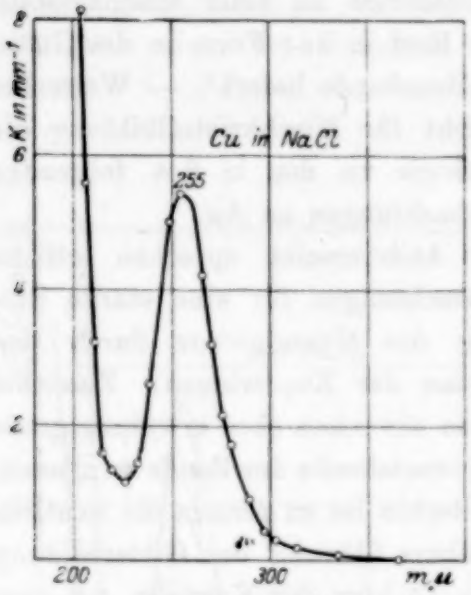


Fig. 1a. Krist. 1089.
Konz. 1 %. $d = 0{,}3$ mm.
Messung 68.

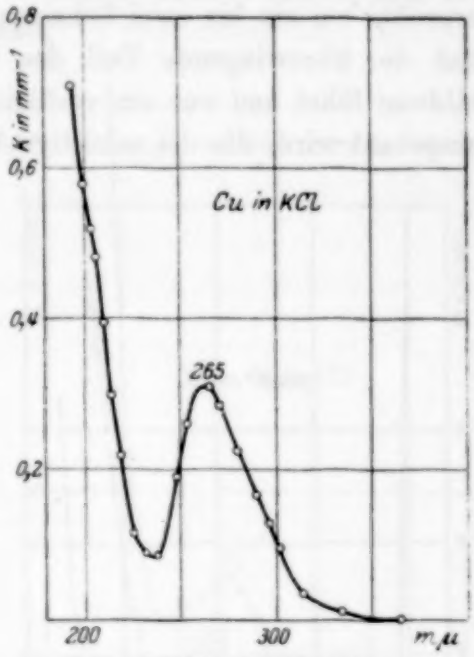


Fig. 1b. Krist. 1084.
Konz. 0,3 %. $d = 1{,}3$ und 13,5 mm.
Messung 57.

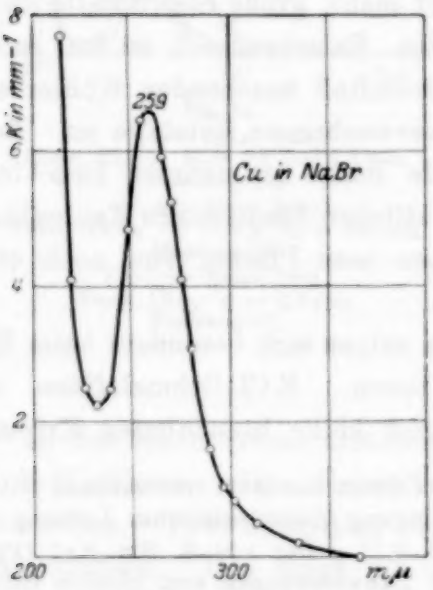


Fig. 1c. Krist. 1106.
Konz. 0,3 %. $d = 0{,}3$ mm.
Messung 78.

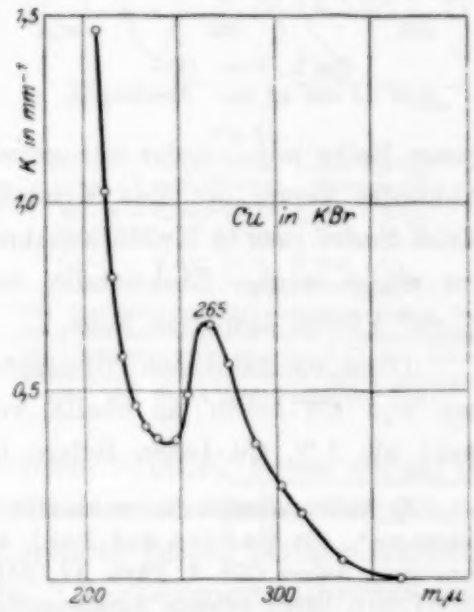


Fig. 1d. Krist. 1011.
Konz. 0,3 %. $d = 0{,}3$ und 2,2 mm.
Messung 84.

additiv zusammensetzen. Zweitens, wenn der Ersatz vereinzelter Alkalikationen durch Cu-Ionen das Gitter so stört, daß sich das Grundmaterial ebenso verhält, wie es das reine bei stark gesteigerter Temperatur tut.

Für beide Deutungen lassen sich Gründe anführen. So muß man Cu dem Schmelzfluß in Konzentrationen zusetzen, die die für Tl und Pb erprobte um ein bis zwei Zehnerpotenzen übertreffen. Das spricht dafür, daß der überwiegende Teil des Kupferchlorids zu einer Mischkristallbildung führt und nur ein verbleibender Rest in der Form in das Gitter eingebaut wird, die die selektive Absorptionsbande liefert[1]. — Weiterhin spricht für Mischkristallbildung die Analogie zu den in § 4 folgenden Beobachtungen an Ag.

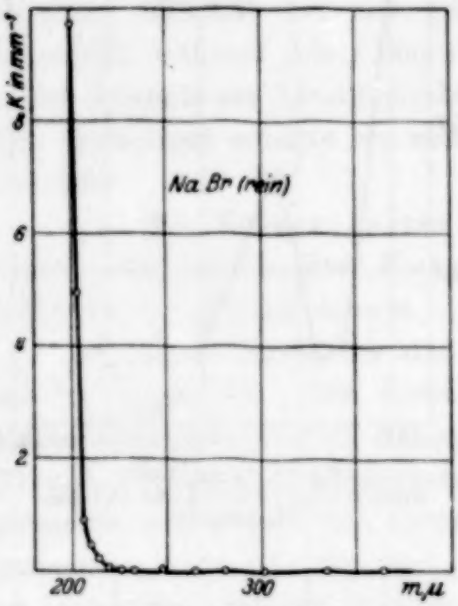


Fig. 2. Krist. 1113.
d = 0,2 und 4,5 mm. Messung 86.

Andererseits sprechen etliche Beobachtungen für eine starke Störung des Grundgitters durch den Einbau der Kupferionen: Zunächst ist da die schon oben erwähnte große Halbwertsbreite der Bande zu nennen. Weiterhin ist zu nennen die deutlich sichtbare Störung der Gitterbildung beim Züchten der Kristalle aus dem Schmelzfluß. Es gelingt bei den erforderlichen Kupferkonzentrationen nicht mehr, große Einkristalle zu erhalten. Es setzen sich an dem in den Schmelzfluß tauchenden Kühler eine ganze Reihe miteinander unregelmäßig verwachsener Kristalle an. Beim Abkühlen zerspringt dies Kristallgebilde leicht in mehrere Bruchteile. Meist findet man in Kristallstücken von etlichen Zentimetern Kantenlänge nur einige wenige Einkristalle, aus denen man Platten von noch etwa $^1/_2$ cm^2 Fläche abspalten kann.

Diese mechanischen Gitterstörungen zeigen sich besonders beim Einbau von Cu-Ionen an Stelle von K-Ionen. KCl-Schmelzflüsse mit mehr als 1 % Cu-Ionen liefern überhaupt keine brauchbaren Kristalle

[1]) Wahrscheinlich finden sie sich „an den Orten der stets vorhandenen Gitterstörungen", die Gudden und Pohl als Bedingung lichtelektrischer Leitung angenommen haben (ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923, § 9). Der von A. Smekal (Phys. ZS. **27**, 837, 1926) betonte Zusammenhang der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" und „optisch kontrollierbaren Fremdatomen" ist nach vielen im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen wohl sicher vorhanden.

mehr. Diesem mit der Konzentration ansteigenden Betrag der Gitterstörung geht der optische Befund parallel. Zur Erläuterung bringt Fig. 3b Cu im KCl-Gitter mit den Konzentrationen von 0,3 bis 1 %. Steigende Cu-Konzentration verflacht die selektive Absorptionsbande und unterlagert ihr eine nach langen Wellen auslaufende kontinuierliche Absorption, wie sie einem stark gestörten Gitter zukommt.

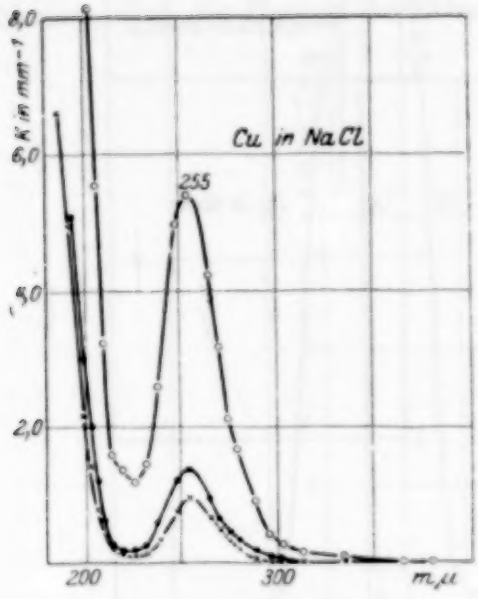


Fig. 3a.
+—+— Krist. 1020. Konz. 0,2 %. d = 0,5 und 1,5 mm. Messung 15.
●—●— Krist. 1085. Konz. 0,3 %. d = 0,2, 0,6 u. 9,4 mm. Messung 58.
○—○— Krist. 1089. Konz. 1 %. d = 0,3 mm. Messung 68.

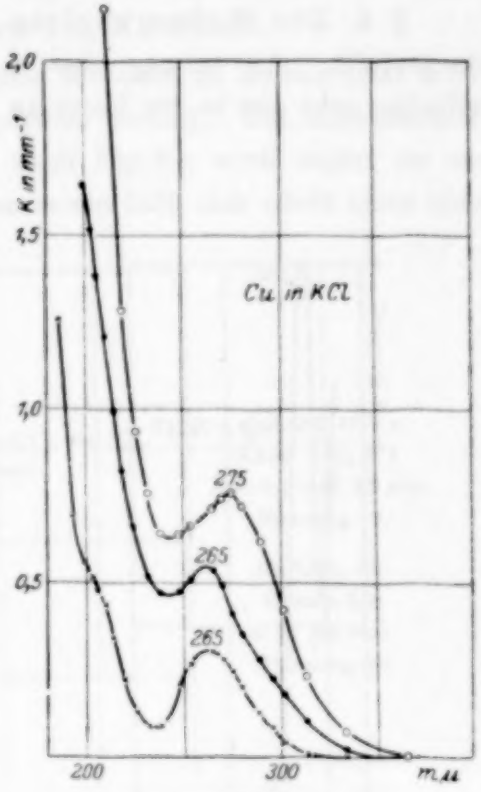


Fig. 3b.
+—+— Krist. 1084. Konz. 0,3 %. d = 1,3 und 13,5 mm. Messung 57.
●—●— Krist. 1075. Konz. 0,5 %. d = 0,65 und 4,0 mm. Messung 75.
○—○— Krist. 1115. Konz. 1 %. d = 0,8 und 2,0 mm. Messung 87.
Die Ausbuchtung der untersten Kurve bei etwa 206 mμ rührt von einer Verunreinigung des Grundmaterials, also des KCl, her, deren Beseitigung Hilsch noch nicht gelungen war. Vgl. Fig. 4 seiner zitierten Arbeit.

In das NaCl-Gitter treten die Cu-Ionen sichtlich besser ein als in das KCl-Gitter. Die Kristalle sind leichter als große Einkristalle herzustellen. Dem entspricht auch der optische Befund bei zunehmender Konzentration. Das zeigt die Fig. 3a. Man entnimmt ihr, daß die selektive Bande noch angenähert proportional dem Cu-Ionengehalt des Schmelzflusses wächst, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1.

Dem Schmelzfluß waren an Cu-Ionen als CuCl zugesetzt	0,2 %	0,3 %	1 %
Der Absorptionskoeffizient in der selektiven Bande ergibt sich durch graphische Subtraktion zu	0,95	1,34	4,84 mm^{-1}
Quotient beider Zahlen	2,1	2,2	2,1

§ 4. Die Meßergebnisse an Silber sind zunächst in der Fig. 4 dargestellt. Ag vermag also in Chloriden und Bromiden das Na-Ion offenbar sehr gut in der Form zu ersetzen, die für das Auftreten schmaler

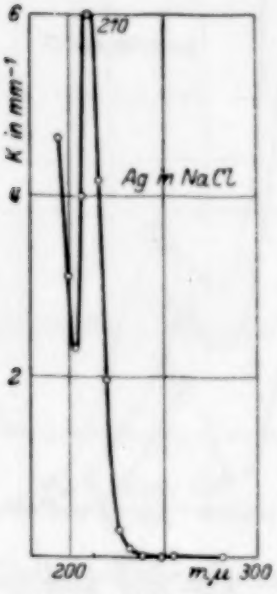


Fig. 4a. Krist. 1102.
Konz. 0,6 %. $d = 0{,}2$ und 7,8 mm.
Messung 77.

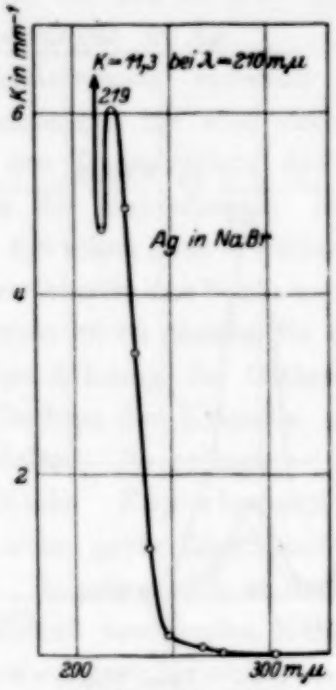


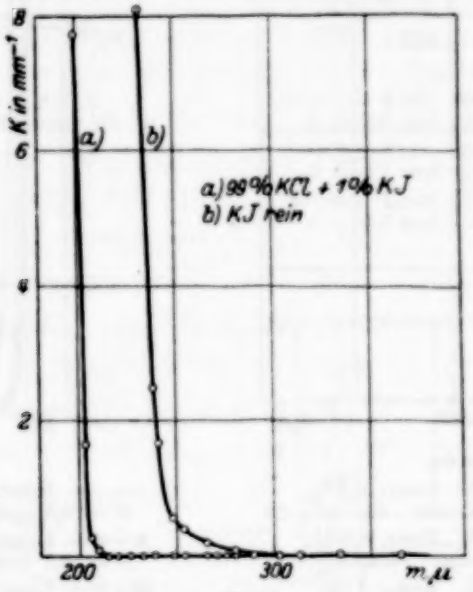
Fig. 4b. Krist. 1105.
Konz. 0,3 %. $d = 0{,}3$ mm.
Messung 82.

selektiver Absorptionsbanden erforderlich ist. Die Maxima sind nicht minder scharf, als die an Tl und Pb gefundenen. Doch tritt beim Ag eine Schwierigkeit hinzu, die beim Tl und Pb fehlt. AgCl bildet mit NaCl, und AgBr bildet mit NaBr Mischkristalle, und ein großer Teil des Ag wird allem Anschein nach unter einer Mischkristallbildung eingebaut, bei der sich die Absorptionsspektra beider Komponenten additiv zur Gesamtabsorption zusammensetzen.

Die Absorption der einen Kristallkomponente, des NaCl, setzt, wie erwähnt, erst im Schumann-Spektralgebiet bei etwa 172 mμ ein. Die der anderen, des AgCl, bei etwa 250 mμ. Ich komme auf diese, der üblichen

Angabe widersprechende Behauptung am Schluß dieses Paragraphen zurück. Hier möchte ich zunächst in Fig. 5 nur ein anderes Beispiel einer additiven Überlagerung der Absorptionsspektra in einem Mischkristall bringen, nämlich in KCl + 1 % KJ. Kurve b zeigt die Absorption eines reinen KJ-Kristalls. Die andere Komponente, KCl, beginnt als natürlicher Sylvin nach Handke (Berliner Dissertation 1909) erst bei 181 mμ zu absorbieren. Kurve a zeigt die durch Addition entstandene Absorption eines Mischkristalls von etwa 1 % KJ-Gehalt.

Alle Versuche, Ag an Stelle einzelner K-Ionen in Sylvin oder KBr einzubauen, führten nur zu unbefriedigendem Erfolg. Die Anwesenheit der Ag-Ionen ist zwar im KCl-Gitter nach Fig. 6a noch sicher zu erkennen, aber die Gestalt der Absorptionsbande läßt sich nicht ohne eine



a) Krist. 1019 a.
Konz. 1 % KJ.
d = 0,4 und 5,0 mm.
Messung 13.

b) Krist. 66.
Reines KJ.
d = 0,4 mm.
Messung 84.

Fig. 5.

ziemlich willkürliche graphische Subtraktion gewinnen. Bei KBr vollends ist der kontinuierliche Anstieg der überlagerten Absorption so stark, daß ein Einfluß der Ag-Ionen höchstens noch andeutungsweise erkennbar ist. Das zeigen beispielsweise die in Fig. 6 b vereinigten Messungen.

Hingegen scheint auch zwischen AgCl und KCl, sowie zwischen AgBr und KBr eine Mischkristallbildung wenigstens innerhalb der untersuchten Konzentrationsgrenzen möglich zu sein. Trifft diese Deutung der in Fig. 6 b dargestellten Absorptionsspektra zu, so entnehmen wir diesen Figuren, daß die langwelliger absorbierenden Komponenten, also AgCl bzw. AgBr, keine Absorptionen haben, die merklich über 250 bzw. 260 mμ hinausgehen.

In der Literatur[1] findet man allerdings erheblich längere Wellen für den Einsatz der Absorption angegeben, nämlich bei AgCl 405 mμ und bei AgBr 460 mμ. Doch ist zu bedenken, daß sich diese Messungen nicht auf kristalline Präparate, sondern auf erstarrte Schmelzen beziehen.

Zur Prüfung der Auffassung, daß kristallines AgCl erst bei etwa 250 mμ zu absorbieren anfängt, habe ich einen Mischkristall hergestellt, bei dem 15 % der Ionen aus Ag bestanden. Die Messungen an diesem

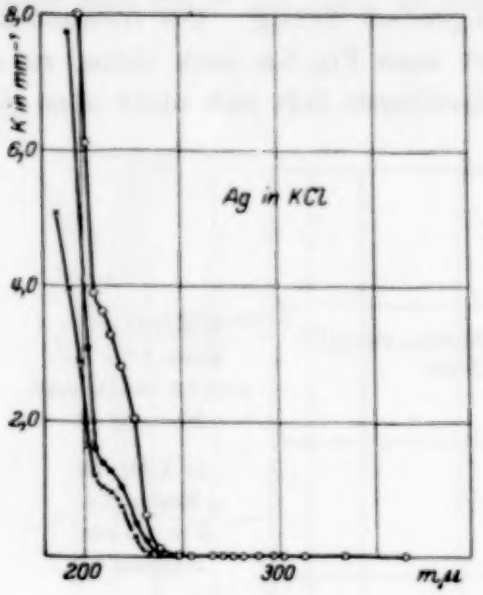


Fig. 6a.
+−+− Krist. 1077. Konz. 0,2 %. d = 0,45 und 22,0 mm. Messung 50.
●−●− Krist. 1103. Konz. 0,5 %. d = 0,3 und 7,4 mm. Messung 81.
○−○− Krist. 1093. Konz. 1 %. d = 0,7 und 5,6 mm. Messung 72.

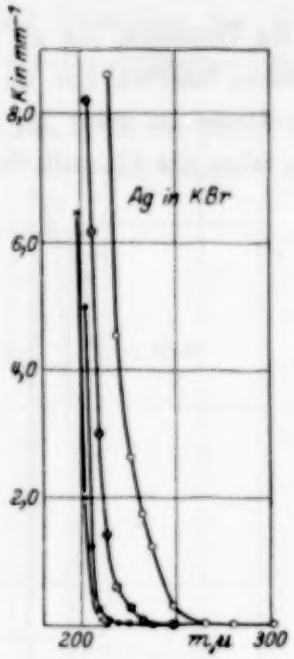


Fig. 6b.
+−+− Krist. 1011. Reines KBr. d = 0,5 und 8,2 mm. Messung 21.
●−●− Krist. 1005. Konz. 0,003 %. d = 0,2 und 10,2 mm. Messung 64.
◎−◎− Krist. 1114. Konz. 0,03 %. d = 0,25 mm. Messung 88.
○−○− Krist. 1107. Konz. 0,3 %. d = 0,35 mm. Messung 83.

Kristall finden sich in Fig. 7. Sie scheinen die Auffassung zu bestätigen, daß die Absorption des AgCl-Gitters erst bei etwa 250 mμ beginnt.

§ 5. Das Absorptionsspektrum des KNO_3. Die in § 4 für Ag beschriebenen Ergebnisse sind erst auf erheblichen Umwegen gefunden worden. Rückwärts dargestellt, ergibt sich folgender Tatbestand: Fig. 8 zeigt Absorptionsspektra von AgCl, das in verschiedener Konzentration in NaCl eingebaut ist. Die punktiert durchgezogenen Linien erlauben, graphisch die Absorptionen zu entnehmen, die den als Ersatz für Na ein-

[1] J. Eggert und W. Noddack, ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; **81**, 922, 1925.

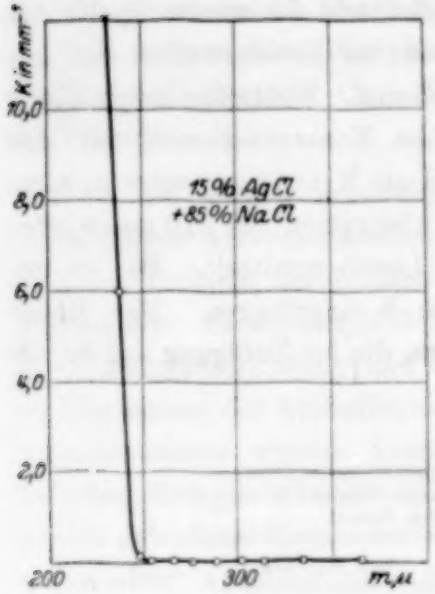


Fig. 7.
Krist. 1023. Konz. 15 % AgCl.
d = 0,3 und 3,7 mm. Messung 79.

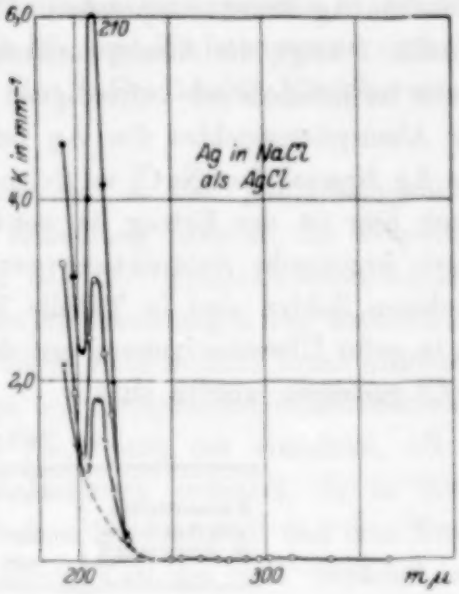


Fig. 8.
+—+— Krist. 1093. Konz. 0,2 %.
d = 0,4 und 10,0 mm. Messung 74.
○—○— Krist. 1080. Konz. 0,3 %.
d = 0,2 und 10,7 mm. Messung 69.
●—●— Krist. 1102. Konz. 0,6 %.
d = 0,2 und 7,8 mm. Messung 77.

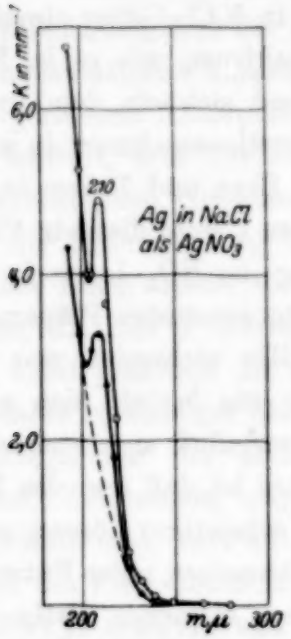


Fig. 9.
●—●— Krist. 1019. Konz. 0,2 %.
d = 0,4 und 6,5 mm. Messung 14.
○—○— Krist. 1073. Konz. 0,3 %.
d = 0,5 und 19,0 mm. Messung 48.

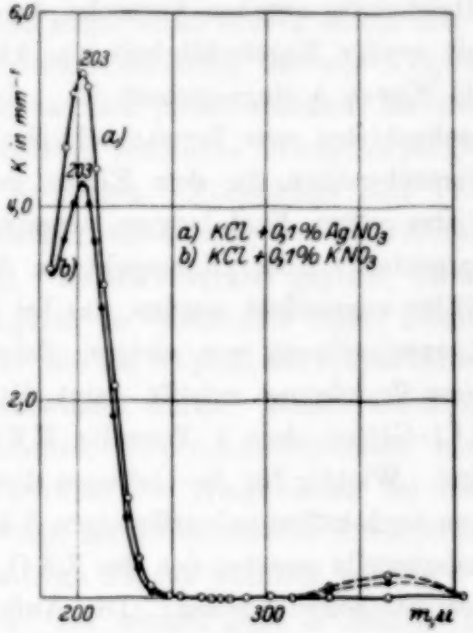


Fig. 10.
○—○— Krist. 1079. Konz. 0,1 %.
d = 0,25 und 21,4 mm. Messung 51.
●—●— Krist. 1110. Konz. 0,1 %.
d = 0,4 und 6,4 mm. Messung 85.
○···○··· u. ●···●··· zehnfacher Maßstab.

gebauten Ag-Ionen entsprechen. Man findet, wie die zweite Spalte der Tabelle 2 zeigt, die Absorptionskoeffizienten der Konzentration der Ag-Ionen im Schmelzfluß befriedigend proportional. Weiterhin zeigt Fig. 9 die Absorptionsspektra des Ag bei gleichen Konzentrationen, nur war das Ag diesmal dem NaCl im Schmelztiegel als Nitrat zugesetzt worden. Auch hier ist der Betrag der selektiven Absorption bei 210 mμ wieder durch graphische Subtraktion (punktierte Linie) ermittelt. Die so gefundenen Zahlen sind in Tabelle 2, Spalte 3 eingetragen. Man findet sie in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die bei Zufügung des Ag als AgCl gemessen worden sind.

Tabelle 2.

Konzentration der Ag-Ionen im Schmelzfluß	Der Absorptionskoeffizient K betrug beim Zusatz	
	von AgCl	von $AgNO_3$
0,2 %	1,2 mm^{-1}	1,4 mm^{-1}
0,3 %	2,3	2,2
0,6 %	5,5	—

Des weiteren zeigen aber die Messungen dieser Fig. 9 etwas Neues. Es unterlagert sich dem aus Fig. 8 bekannten Kurvenverlauf offenbar eine weitere Absorption, die steil in Richtung kürzerer Wellen ansteigt. Gleichzeitig ergaben Versuche, Ag als Nitrat in KCl-Gitter einzubauen, mit großer Regelmäßigkeit ein Absorptionsspektrum, wie es in Fig. 10 als Kurve *a* eingezeichnet ist. Außerdem fand sich ein dem im KCl beobachteten zum Verwechseln ähnliches Absorptionsspektrum in anderen Versuchsreihen, die dem Einbau von Indium, Uran und Zirkon in KCl-Gitter galten. Nach langem, vergeblichem Suchen konnte dieses in Fig. 10a dargestellte Absorptionsspektrum der Wirkung der NO_3-Ionen im KCl-Gitter zugeordnet werden, das bei all den eben genannten Präparaten in Konzentrationen von einigen Zehnteln Promille vorhanden war. Daß diese Zuordnung zutrifft, zeigt die Fig. 10b: Sie bezieht sich auf ein KCl-Gitter, dem 1 Promille KNO_3 im Schmelzfluß zugesetzt worden sind. Wichtig für das Gelingen dieses Versuches ist, daß man das KNO_3 dem noch kalten pulverförmigen Schmelzgut in wässeriger Lösung zusetzt anderenfalls zersetzt sich das KNO_3 vor dem Schmelzen unter Entweichen von Stickoxyddämpfen. Die Aufklärung dieses einfachen Tatbestandes hat eine unverhältnismäßig große Mühe bereitet. Die Beobachtungen sollen systematisch auf andere Anionen in Kristallgittern ausgedehnt werden.

§ 6. Die Bedeutung der Absorptionsbanden. Die durch Cu- und Ag-Ionen erzeugten Absorptionsbanden sind sämtlich Erregungsgebiete

der Phosphoreszenz. Dabei liegt die Emission im Gegensatz zu den von Hilsch untersuchten Phosphoren mit Pb- und Tl-Ionenzusatz noch im sichtbaren Spektrum. Cu z. B. zeigt eine helleuchtende Phosphoreszenz im Violetten.

Es ist jedoch anzunehmen, daß die in den Alkalihalogeniden herstellbaren Absorptionsbanden eine Bedeutung besitzen, die wesentlich über das Problem der Phosphoreszenz und der lichtelektrischen Leitung hinausgeht. Es scheint, daß die Absorptionsmessungen zur Erforschung der Mischkristallbildung und des Einbaues gitterfremder Ionen allgemein als Ergänzung der kristallographischen und röntgenometrischen Methoden hinzugenommen werden kann. Die Zuordnung der einzelnen, oft so scharfen Energiestufen ist ja noch keineswegs gesichert, die in dieser Arbeit getroffene Unterscheidung zwischen Mischkristall und dem Ersatz vereinzelter Alkalikationen durch andere Kationen soll zunächst nur eine Arbeitshypothese sein. Sie erläutert aber eine Richtung, in der die Untersuchungen im hiesigen Institut fortgesetzt werden. Es liegen bereits die Ergebnisse umfangreicher Vorversuche vor. Sie haben überwiegend zur Auffindung solcher Banden geführt, für deren quantitative Ausmessung das bisherige Kristallgrundmaterial trotz der von Hilsch erzielten Fortschritte noch nicht rein genug war, weil der Absorptionskoeffizient der neuen Banden meist nicht über $\varkappa = 0{,}1\ \mathrm{mm}^{-1}$ im Bandenmaximum hinausgeht. Durch die Auffindung des vom NO_3-Ion hervorgerufenen Absorptionsspektrums hat sich jedoch nunmehr die Aussicht eröffnet, eine der bisher am meisten störenden Restabsorptionen des synthetischen Grundmaterials zu beseitigen. Neuerdings hält Prof. Pohl die Unterscheidung zwischen Mischkristallbildung und dem Einbau einzelner Ionen wieder für überflüssig. Es wird zurzeit geprüft, ob die Banden, die hier z. B. ein Silberhalogenid in verdünnter fester Lösung zeigt, nicht praktisch die gleichen sind, die ein Kristall des reinen Silberhalogenids in winziger Schichtdicke aufweisen würde. Damit wären die Eigenfrequenzen der ersten ultravioletten Dispersionselektronen einer direkten Ausmessung zugänglich geworden. — Hingewiesen sei auch zum Schluß noch kurz auf die Bedeutung, die die selektiven Absorptionsbanden der Fremdionen für photochemische Fragen besitzen, wie sie z. B. Lukirsky, Gudris und Kulikowa[1] vor einiger Zeit in Angriff genommen haben.

---

[1] P. Lukirsky, N. Gudris und L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **37**, 308, 1926.

Zusammenfassung der Meßergebnisse.

1. In Chloriden und Bromiden des Na und K haben sich durch Zusatz von Ag- und Cu-Ionen folgende, zur Phosphoreszenzerregung führende selektiven Absorptionsbanden ausmessen lassen:

NaCl + Ag	$\lambda = 210\,m\mu$,	Halbwertsbreite etwa	$10\,m\mu$
NaBr + Ag	$\lambda = 219\,m\mu$,	„ „	$10\,m\mu$
NaCl + Cu	$\lambda = 255\,m\mu$,	„ „	$30\,m\mu$
NaBr + Cu	$\lambda = 259\,m\mu$,	„ „	$30\,m\mu$
KCl + Cu	$\lambda = 265\,m\mu$,	„ „	$40\,m\mu$
KBr + Cu	$\lambda = 265\,m\mu$,	„ „	$30\,m\mu$

2. Die mit Ag-Ionen herstellbaren Absorptionsbanden heben sich in KCl nur noch schlecht, in KBr praktisch nicht mehr erkennbar von einer kontinuierlich zu kurzen Wellen ansteigenden Absorption ab.

3. AgCl-Gitter absorbieren erst unterhalb von $250\,m\mu$.

4. Das NO_3-Anion erzeugt zwei charakteristische, in Fig. 10 dargestellte Absorptionsbanden, die nicht zur Phosphoreszenz führen und häufig als Verunreinigung der Grundmaterialien stören.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Pohl ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für die viele wertvolle Hilfe meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Juli 1927.

Über die Beseitigung des Astigmatismus beim Rowlandschen Konkavgitter.

Von **C. Runge** † und **R. Mannkopff** in Göttingen [1].

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1927.)

1. Es wird ein Weg angegeben, den Astigmatismus der Abbildung beim Rowlandschen Konkavgitter aufzuheben. 2. Die Versuche lieferten eine Anzahl von Methoden, mit Hilfe von Spiegeln und Linsen einen vorgeschriebenen Astigmatismus in den Strahlengang einzuführen. 3. Ein für verschiedene Zwecke besonders geeignetes Verfahren wird beschrieben, das auch für größere Frequenzbereiche stigmatische Abbildungen herzustellen erlaubt.

1. **Die Möglichkeit stigmatischer Abbildung beim Rowlandschen Konkavgitter.** Die Konkavgitter nach Rowland besitzen vor den Plangittern und Prismenspektrographen einige Vorteile, die sie zu besonders wertvollen Hilfsmitteln des Spektroskopikers machen. So ist es möglich, große Konkavgitter für das ultraviolette Spektralgebiet zu verwenden, ohne daß weitere komplizierte Optik notwendig wäre, ferner kann man mit einer einzigen Aufnahme einen großen Frequenzbereich übersehen.

Ein Mangel des Rowlandschen Konkavgitters ist bisher, daß bei der üblichen Aufstellung von Spalt und Kamera die Abbildung, wie bei jedem optischen System außerhalb der Achse astigmatisch ist, d. h. das Bild eines Punktes der Lichtquelle in irgend einer Wellenlänge ist kein Punkt. Das räumliche Strahlenbündel, das von einem Punkte ausgeht, schnürt sich vielmehr an zwei Stellen zu je einer Brennlinie zusammen. Die eine steht auf der Ebene, die durch die Gitternormale senkrecht zu den Furchen gelegt ist, senkrecht, während die andere in dieser Ebene und weiter vom Gitter entfernt liegt. Die Theorie des Konkavgitters und seines Astigmatismus ist von C. Runge an verschiedenen Stellen gegeben [2]. Sie liefert für die Lage der beiden Brennlinien einfache Ausdrücke, deren Herleitung auf dem folgenden Wege erfolgt. Es werde zuerst nur die Lichtbewegung in der xy-Ebene betrachtet, die wir durch die Gitternormale senkrecht zu den Furchen legen. Die positive x-Achse falle mit der Gitternormalen zusammen, die y-Achse

[1] Die Ergebnisse dieser Arbeit lagen größtenteils vor, als C. Runge am 3. Januar 1927 aus voller Arbeit abgerufen wurde.

[2] H. Kayser, Handb. der Spektroskopie I, S. 451, Leipzig 1900. Handbuch der Astrophysik (Berlin, Springer), Kap. 7. C. Runge, Spektroskopie, erscheint demnächst.

berühre das Gitter im Fußpunkt 0 der Normale. Die Lichtquelle befinde sich bei A. P sei ein Punkt des Gitters, B der Punkt in dem die Lichtbewegung untersucht werden soll. A, B und P liegen in der yx-Ebene. Der Krümmungshalbmesser des Gitters sei ϱ. Der Winkel zwischen der Normalen und OA bzw. OB heiße φ_A und φ_B. OA sei $= r_A$. $OB = r_B$. Für die Länge des Lichtweges $AB + BP$ ergibt sich ein Ausdruck, der nach Potenzen von y und x, worin x und y die Koordinaten von P bedeuten, fortschreitet. Vernachlässigen wir die Glieder von höherem als zweiten Grade, so bleiben nur Glieder mit y übrig, da die in x von viertem oder höherem Grade sind. In B müssen alle Wellen einer Frequenz mit gleicher Phase eintreffen, wenn dort eine Lichtbewegung entstehen soll. Um diese Bedingung zu erfüllen, muß $AP + PB$ von Furche zu Furche um das gleiche ganzzahlige Vielfache von λ zunehmen, d. h. wenn das Gitter in äquidistanten Ebenen vom Abstande b gefurcht ist, muß $AP + PB$ eine lineare Funktion von y werden. Es muß also der Koeffizient von y konstant und der von y^2 Null sein.

Die erste Bedingung $b(\sin\varphi_A + \sin\varphi_B) = \text{const} = n \cdot \lambda$ bestimmt φ_B, wenn φ_A gegeben ist. Die zweite

$$\frac{\cos^2\varphi_A}{r_A} + \frac{\cos^2\varphi_B}{r_B} - \frac{\cos\varphi_A}{\varrho} - \frac{\sin\varphi_B}{\varrho} = 0$$

definiert für jede Lage von A eine Kurve für die Orte von B. Liegt A auf dem Kreise $r_A = \varrho\cos\varphi_A$, dessen Durchmesser die Strecke vom Anfangspunkt zum Mittelpunkt der Kugelfläche ist, so wird $r_B = \varrho\cos\varphi_B$, d. h. B muß ebenfalls auf diesem Kreise liegen. Für die Punkte auf diesem Kreise verschwinden auch die Glieder dritten Grades in y, er wird der Rowlandsche Kreis genannt und oft zur Aufstellung von Lichtquelle und Kamera benutzt.

Berücksichtigt man auch die Lichtbewegung außerhalb der xy-Ebene, so treten in dem Ausdruck für $AP + PB$ außer den Gliedern mit y noch Glieder mit z von zweiter oder höherer Ordnung auf und es ist im allgemeinen nicht möglich die Glieder mit y^2 und z^2 gleichzeitig zu beseitigen. Man erhält daher, falls der Koeffizient von y^2 zu Null gemacht wird, ein in der z-Richtung ausgedehntes Bild des leuchtenden Punktes in der Entfernung r_B und falls der Koeffizient von z^2 gleich Null gesetzt wird, eine in der xy-Ebene liegende Lichtlinie in dem größeren Abstand $r_{B'}$. Liegt A auf dem Rowlandschen Kreise, so gilt insbesondere

$$r_B = \varrho\cos\varphi_B, \tag{1}$$

$$\frac{1}{r_{B'}} = \frac{\cos\varphi_A + \cos\varphi_B}{\varrho} - \frac{1}{r_A}, \tag{2}$$

die Länge l der auf der yx-Ebene senkrecht stehenden Lichtlinie berechnet sich, wenn L die Furchenlänge ist, aus der Proportion

$$l : L = r_{B'} - r_B : r_{B'}. \tag{3}$$

Die Punkte des Spaltes werden so zwar über oder unter dem Punkte B nicht punktförmig abgebildet, aber die verschiedenen Brennlinien fügen sich zu einer Spektrallinie zusammen. Ihre Intensitäten addieren sich dabei dort, wo sie übereinanderfallen, da sie nicht interferieren können und man kann bei einiger Ausdehnung des Spaltes dieselbe Intensität, wie bei stigmatischer Abbildung erreichen.

Wird die Lichtquelle in der Entfernung $r_{B'}$ vom Gitter vor dem Spalt aufgestellt, so liegen die horizontalen Brennlinien der leuchtenden Punkte auf dem Rowlandschen Kreise über oder unter B und sind für Punkte in verschiedenen Horizontalebenen getrennt. Doch überdecken sich die Bilder der Punkte einer Horizontallinie, da deren Beugungsbilder auf dem Gitter sich überdecken, d. h. eine stigmatische Abbildung der Lichtquelle wird auch in diesem Falle nicht erreicht. Da die Linse zur Beleuchtung des Spaltes überflüssig wird und es möglich ist, durch einen horizontalen Schirm in der Entfernung $r_{B'}$ vom Gitter horizontale Streifen des Spektrums herauszublenden, wird von dieser Anordnung häufig Gebrauch gemacht [1].

Jedoch bleibt stets der Nachteil bestehen, daß sich die Spektren verschiedener Punkte überlagern. Es ist daher nicht möglich, die Verteilung der spektralen Emissionen über die verschiedenen Teile einer Lichtquelle auf einer Aufnahme zu studieren.

Die Theorie läßt zwei Möglichkeiten stigmatischer Abbildung erkennen. Falls nämlich die Koeffizienten von y^2 und z^2, k_y und k_z, gleich werden, lassen sich die quadratischen Glieder beide zum Verschwinden bringen, B und B' fallen zusammen und aus der Bedingung $k_z - k_y = \frac{\sin^2 \varphi_A}{r_A} + \frac{\sin^2 \varphi_B}{r_B} = 0$ folgt

$$1.\quad r_A = \infty \quad \varphi_B = 0 \quad \frac{1}{r_B} = \frac{1 + \cos \varphi_A}{\varrho},$$

$$2.\quad \frac{1}{r_A} = \frac{1 + \cos \varphi_A}{\varrho} \quad \varphi_A = 0 \quad r_B = \infty.$$

Im ersten Falle lassen wir paralleles Licht unter dem Winkel φ_B einfallen. Dann entsteht in der Richtung der Normalen ein stigmatisches

[1] J. L. Sirks, Amsterdam. Verh. Acad. 1894. Astronomy and Astrophysics **13**, 763—768.

Bild. Im zweiten Falle bringen wir umgekehrt die Lichtquelle in einen Punkt der Gitternormalen in einer Entfernung r_A, die zwischen ϱ und $\varrho/2$ liegen muß. Dann beobachten wir das in der Richtung φ_B austretende parallele Licht z. B. durch ein auf ∞ eingestelltes Fernrohr und erhalten ein Bild der Lichtquelle. In beiden Fällen werden Linsen oder Spiegel von der Größe des Gitters notwendig — im ersten Falle allerdings nur, wenn es sich nicht um stellare Lichtquellen handelt — und einer der Vorteile des Konkavgitters wird damit preisgegeben. Ferner ist man mit Lichtquelle oder Kamera an die Lage in der Normalen gebunden. Gelegentlich ist trotzdem eine dieser Anordnungen benutzt worden[1].

Für eine beliebige Lage des Spaltes kann man an irgend einer verlangten Stelle des Spektrums eine stigmatische Abbildung einer Lichtquelle erzielen, wenn man durch den Spalt ein Lichtbündel von geeignetem Astigmatismus treten läßt. Die eine Brennlinie muß in den Spalt gelegt werden, die andere in der richtigen Entfernung vor den Spalt. Diese Entfernung läßt sich dadurch berechnen, daß man sich an der Stelle des Spektrums, für die man den Astigmatismus beseitigen will, eine punktförmige Lichtquelle denkt und die Lage der Brennlinien des Lichtbündels betrachtet, das in der Richtung des Spaltes vom Gitter zurückgeworfen wird. Die eine Brennlinie liegt im Spalt. Der Ort der anderen ergibt sich aus der Gleichung (2), wenn für r_A, φ_A die Werte eingesetzt werden, die dem Ort der Lichtquelle entsprechen, und für φ_B der Wert, der dem Spalt entspricht. r_B ist dann die Entfernung der vor dem Spalt liegenden Brennlinie vom Gitter, also

$$\frac{1}{r_B} = \frac{\cos\varphi_A + \cos\varphi_B}{\varrho} - \frac{1}{r_A}. \tag{4}$$

Der Astigmatismus wird so zwar nur an der einen Stelle des Spektrums aufgehoben, aber rechts und links davon ist er wenigstens gering.

Eine einfache geometrische Konstruktion für den Ort der äußeren Brennlinie läßt sich, abgesehen vom Fall des direkten Bildes, nur für den Punkt M_2 der Gitternormalen angeben, der auf dem Rowlandschen Kreise liegt[2]. Für diesen ist φ_A gleich Null zu setzen und (4) liefert $r_{B'} = \frac{\varrho}{\cos\varphi_B}$, d. h. die äußere Brennlinie liegt dort, wo die Tangente an den Rowlandschen Kreis durch M_2 die Verlängerung von P über B hinaus schneidet.

---

[1] H. Hermann, Ann. d. Phys. **16**, 684, 1905.
[2] J. L. Sirks, l. c.

Für das direkte Bild wird $\varphi_A = \varphi_B$ und die Formeln für r_B und $r_{B'}$ gehen in die gewöhnlichen Gleichungen des reflektierten Bildes über, d. h. es wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_{B'}} &= \frac{2}{\varrho}\cos\varphi, \\ \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} &= \frac{2}{\varrho\cos\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

B und B' liegen dort, wo die Geraden AM_1 und AM_2 die Richtung des reflektierten Strahles schneiden (Fig. 1). Die Brennlinie bei B steht senkrecht auf der Einfallsebene, die bei B' fällt, wie die Konstruktion zeigt, in die Einfallsebene und mit der Richtung AM_2 zusammen, sodaß sie mit dem reflektierten Strahl im allgemeinen einen spitzen Winkel bildet. Reflexion an sphärischen Spiegeln unter einem Winkel zur Normalen ist also ein Mittel, um einem Strahlenbündel einen Astigmatismus von vorgeschriebener Größe zu erteilen.

2. Herstellung der stigmatischen Abbildung mit Hilfe von Hohlspiegeln und Zylinderlinsen. Allgemein wird ein Strahlenbündel astigmatisch, wenn in seinem Wege spiegelnde oder brechende Flächen eingeschaltet werden, deren Krümmungsmaß in der Ebene senkrecht zur optischen Achse in verschiedenen Richtungen verschieden ist. Außer durch schiefe Reflexion an Hohlspiegeln ist dies auch durch schrägen Durchgang durch sphärische Linsen zu erreichen, vor allem aber durch Anwendung von Zylinderlinsen. Diese Möglichkeiten wurden nicht alle durchgeprüft. Die Verwendung schräggestellter sphärischer Linsen ist technisch umständlich, sobald es sich um mehrlinsige Objektive handelt, gegenüber Zylinderlinsen haben sie keine Vorteile, aber den Nachteil schlechterer Abbildung. Auf zylindrische Spiegel, die für die Versuche nicht zur Verfügung standen, lassen sich die für Spiegel und Zylinderlinsen geltenden Ergebnisse und Formeln leicht übertragen.

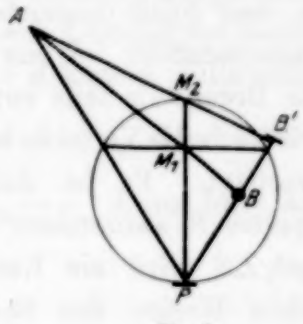


Fig. 1.

Für die Versuche fand ein Konkavgitter von Rowland von 1 m Krümmungsradius, 52400 Linien und einer durchfurchten Fläche von 40×86 mm Verwendung, da dessen Handhabung wegen seiner großen Lichtstärke und geringen Brennweite bequem war und die Resultate für die Übertragung der Methoden auf größere Gitter genügend Anhaltspunkte gaben. Es besitzt in der Normalen bei 5400 Å erster Ordnung eine

Dispersion von 16,4 Å auf das Millimeter. Das Gitter war mit Spalt und Plattenträger auf einer Spiegelglasplatte montiert, die Kamera war für die Versuche zur genauen Einstellung auf den Rowlandschen Kreis mit Feinbewegung versehen worden. Aus der Zahl der geprüften Vorrichtungen haben sich die folgenden bewährt.

a) Anwendung von Spiegeln. Wenn es sich darum handelt, mit nur einem Spiegel auszukommen, muß dieser und die Lichtquelle so aufgestellt werden, daß die Einfallsebene senkrecht zur Gitterlinie des Kreises orientiert ist. Denn von den beiden Brennlinien soll die vom Spiegel entferntere, die in dessen Einfallsebene liegt, mit dem Spalt zusammenfallen, der senkrecht auf dem Gitterkreise steht. Dann liegt die dem Spiegel nähere Brennlinie, wie vorgeschrieben, in der Ebene des Gitterkreises. Der Abstand c der beiden Brennlinien folgt aus Formel (5), (6). Die geometrische Konstruktion der Brennlinie zeigt darüber hinaus, daß die in dem Spalt liegende Brennlinie mit der Richtung Lichtquelle–Spalt zusammenfällt. Wenn diese Richtung dem Spalt nicht parallel ist, liegt die Brennlinie teils vor ihm, teils hinter ihm und der Astigmatismus ist, wie auch die Versuche zeigten, nur für einen Punkt des Spaltes hinreichend beseitigt. Es ist daher die Lichtquelle L in der Verlängerung des Spaltes S anzuordnen (Fig. 2). Das heißt, der Winkel zwischen S_1S und LS wird ein Rechter. Da der Spalt dann auf dem Rowlandschen Kreise des Spiegels liegt, ist $r_p = R\cos\varphi$, worin R den Krümmungsradius des Spiegels und φ den Einfallswinkel auf dem Spiegel bedeutet. Ist der vorgeschriebene Astigmatismus $r_p - r_s = c$, so folgt aus (4), (5) zur Bestimmung von φ der Ausdruck

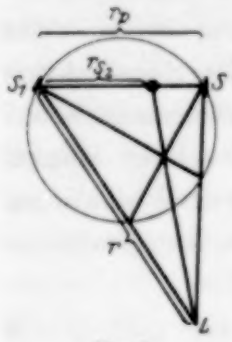


Fig. 2.

$$c = R\cos\left(1 - \frac{r}{2r - R\cos\varphi}\right). \qquad (6)$$

Die Versuche ergaben in der Tat, daß der Astigmatismus nicht für alle Teile des Spaltes gleichzeitig korrigiert wurde, wenn die Lichtquelle nicht in seiner Verlängerung lag, so daß nur bei sehr kurzem Spalt die Abbildung brauchbar war. Wenn die Lichtquelle senkrecht über oder unter dem Spalt liegt, erweist sich die Abbildung als gut. Ein unvermeidlicher Mangel der Anordnung ist, daß der Astigmatismus nur für leuchtende Objekte korrigiert werden kann, die in der Ebene durch Spalt und Gittermitte senkrecht zum Gitterkreis liegen. Für alle anderen

Teile der Lichtquelle liegt die Einfallsebene nicht senkrecht zum Rowlandschen Kreise und das Bild wird unscharf, da die Brennlinien nicht mehr genau parallel und senkrecht zum Gitterkreise verlaufen.

Oft wird es nicht möglich sein, die Lichtquelle in der Verlängerung des Spaltes anzuordnen. Dann kann man natürlich durch einen Plan- oder Hohlspiegel ein reelles oder virtuelles und eventuell vergrößertes Bild der Lichtquelle an der gewünschten Stelle entwerfen. Man kann jedoch die schräge Lage der inneren Brennlinie auch vermeiden und die richtige Reihenfolge von horizontaler und vertikaler Brennlinie erreichen, wenn man zwei Spiegel anwendet, die sich mit Gitter und Lichtquelle L in einer Ebene befinden.

Das Licht falle (Fig. 3) von L auf die Konkavspiegel S_1 und S_2 und durch den Spalt S aufs Gitter. Die Strecke $S_1 S_2$ sei gleich d. Der Abstand LS_1 werde so gewählt, daß die senkrechte Brennlinie vor S_2 mindestens in der Entfernung $\varrho/2 \cos \varphi_2$ entworfen wird, während das Bild der horizontalen hinter S_2 entsteht. S_2 bildet dann die beiden Brennlinien derart ab, daß die vertikale dem Gitter näher liegt. Man kann diese Aufstellung mit Spiegeln mit den gegebenen Krümmungsradien R_1 und R_2 verwirklichen. Es sei c der vorgeschriebene Abstand der beiden Brennlinien. Die Abstände $SS_2 = r_{S_2}$ und $S_1 S_2 = d$ können willkürlich gewählt werden, nur muß $d - r_{S_1} > \frac{\varrho}{2} \cos \varphi_2$ und $d < r_{p_1}$ sein. Ist die Größe des Astigmatismus $= c$, so folgt $r_{p_2} = r_{s_2} - c$. Dann folgt aus

$$\frac{1}{d - r_{s_1}} + \frac{1}{r_{s_2}} = \frac{2}{\varrho_2 \cos \varphi_2} \tag{7a}$$

der Abstand der senkrechten Brennlinie r_{S_1} und aus

$$\frac{1}{r_{p_1} - d} + \frac{1}{r_{p_2}} = \frac{2 \cos \varphi_2}{\varrho_2} \tag{7b}$$

der Abstand der horizontalen r_{P_1} von S_1. Damit ist die Größe des Astigmatismus, der durch S_1 dem Strahlenbündel erteilt werden muß, festgelegt. Die Wiederholung der Rechnung für S_1 liefert aus

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{s_1}} = \frac{2}{\varrho_1 \cos \varphi_1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{p_1}} = \frac{2}{\varrho_1} \cos \varphi_1 \tag{8}$$

den Wert für φ_1 und für den Abstand $LS_1 = r$.

Es ist bei dieser Anordnung möglich der horizontalen Brennlinie einen gewünschten Winkel zur Richtung der optischen Achse zu geben. Liegt nämlich L auf dem Rowlandschen Kreise zu S_1 und ist $\varphi_1 = 45^0$, so wird $r_{S_1} = \infty$. Die Brennlinie bei B' wird parallel bei $S_1 S_2$ und der

Winkel, den sie mit der optischen Achse SS_2 bildet, wird 2φ. Ist r_{s_1} nicht ∞, so läßt sich dieser Winkel durch Zeichnung finden.

Es ist ein Vorteil der Aufstellung, daß sie trotz der langen Lichtwege wenig Raum beansprucht. Fig. 4 zeigt ihre Abmessungen bei einem Versuch, der mit vorhandenem Spiegelmaterial durchgeführt wurde. Es gelang, das mit einer Perot-Fabry-Platte erzeugte Ringsystem ebenso wie das Streifensystem einer Glasplattenstaffel gut abzubilden und die Feinstruktur der Quecksilberlinie 5461 Å zu beobachten.

Wie bei der Anwendung nur eines Spiegels tritt auch bei der beschriebenen Aufstellung der Nachteil auf, daß die Einfallebene von S_1

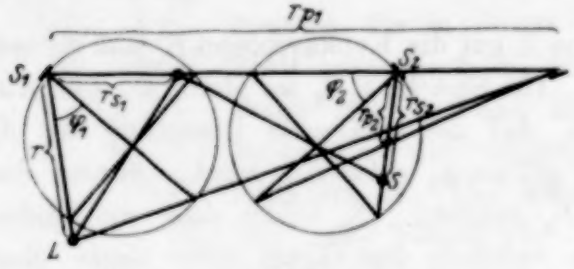


Fig. 3.

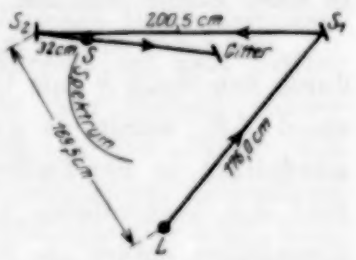


Fig. 4.

und S_2 nur für diejenigen Punkte der Lichtquelle mit der Ebene des Gitterkreises zusammenfällt, die in dieser Ebene liegen. Für alle Punkte außerhalb dieser Ebene sind daher die Brennlinien nicht, wie erforderlich, parallel bzw. senkrecht zum Gitterkreis und die Abbildung ist nur für einen schmalen Streifen der Lichtquelle gut.

b) Anwendung von Zylinderlinsen. Eine Zylinderlinse bricht ein Strahlenbündel, das von einem Punkte im Abstand r ausgeht, derart, daß die Strahlen sich in zwei Brennlinien schneiden. Die eine ist der Achse des Zylinders parallel, ihre Entfernung r_p von der Linse bestimmt sich aus deren Brennweite f und aus r, da

$$\frac{1}{r_p} = \frac{1}{f} - \frac{1}{r}. \tag{9}$$

Dabei sind r und r_p nach entgegengesetzten Richtungen positiv zu nehmen. Die andere liegt senkrecht zur Zylinderachse am Ort der Lichtquelle und man kann sie durch eine zweite Zylinderlinse, deren Achse ihr parallel ist, an einen beliebigen Ort projizieren. Damit kann den Bedingungen der Aufgabe genügt werden, zwei Brennlinien in dem für eine bestimmte Wellenlinie vorgeschriebenem Abstand voneinander zu erzeugen, deren eine in den Spalt fällt. Es genügt eine Linse, wenn der Ort der Lichtquelle frei wählbar ist. Falls Lichtquelle und Gitter von

vornherein feststehen, sind zwei Linsen erforderlich. Das Verhältnis $\frac{\text{Objektgröße}}{\text{Bildgröße}}$ ist für die beiden Ebenen parallel und senkrecht zu den Brennlinien gesondert aus den Abständen von Objekt und Bild von den Hauptebenen der Abbildung zu berechnen.

Schon primitive Anordnungen von Konvex- und Konkavlinsen bildeten die Lichtquelle gut ab. Nach einigen Versuchen wurden zwei plankonvexe Zylinderlinsen aus Quarz von je 12,5 cm Brennweite beschafft. Sie waren auf einer Zeiss-Schiene von 50 cm Länge mit eingravierter Teilung verschiebbar und ließen sich in ihren Fassungen um die optische Achse mit Hilfe einer Feinverstellung drehen. Die erzielte

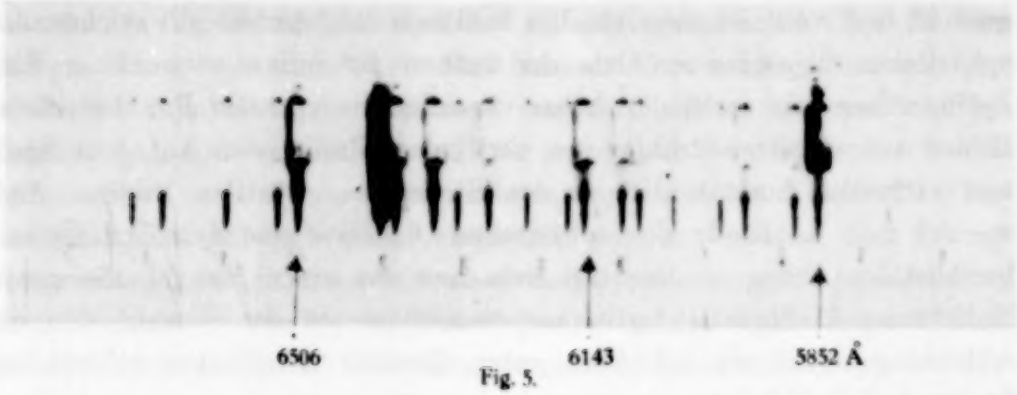


Fig. 5.

Abbildung war gut. Fig. 5 zeigt die Kathode und Kapillare eines Neonrohres in erster Ordnung des 1-m-Gitters aufgenommen.

Bei geringer Größe des Brennlinienabstandes, der bei dem kleinen Gitter z. B. 21 cm für die Abbildung in der Normalen betrug, kann der Platz für die Zylinderlinse zwischen Lichtquelle und Spalt knapp werden, falls man mit einer Linse auszukommen wünscht, also die Lichtquelle an der Stelle der äußeren Brennlinie aufzustellen genötigt ist. Es ist dann vorteilhaft die senkrechte Brennlinie dadurch auf den Spalt zu bringen, daß man von ihr mit einer konkaven Zylinderlinse, die zwischen Spalt und Gitter aufgestellt wird, ein virtuelles Bild im Spalt erzeugt.

Eine ähnliche Anordnung ist folgende. Die Lichtquelle wird auf den vertikalen Spalt projiziert. Dann kann durch eine zwischen Spalt und Gitter aufgestellte konvexe Zylinderlinse mit horizontaler Achse ein virtuelles Bild der horizontalen Brennlinie außerhalb des Spaltes in der durch (9) vorgeschriebenen Entfernung entworfen werden.

3. Herstellung stigmatischer Abbildung bei großen Gittern. Die am kleinen Gitter erprobten Aufstellungen von Zylinder-

linsen ließen sich auch beim großen Gitter des Göttinger Instituts, das einen Krümmungsradius von 647 cm besitzt, durchführen. Dabei zeigte sich, daß die handelsübliche Güte der angewandten, schwach gekrümmten Zylinderlinsen vor allem dann nicht ausreichte, wenn ein vergrößertes Bild der Lichtquelle entworfen werden sollte. Die Linsen zeigten außer Unregelmäßigkeiten und sphärischer Aberration auch prismatische Fehler. Auch wird bei dem großen Abstand der beiden Brennlinien, der bei der Göttinger Aufstellung für Abbildung in der Gitternormalen 250 cm bei 7166 Å betragen muß und für 2500 Å auf 415 cm steigt, die Entfernung der Lichtquelle vom Spalt und der Durchmesser der nötigen Linsen unbequem groß. Diese Schwierigkeiten konnten durch ein anderes Verfahren umgangen werden. Es wurde die Lichtquelle dem Spalt näher gerückt und von ihr ein virtuelles Bild vermittelst eines gut zeichnenden sphärischen Objektivs am Orte der äußeren Brennlinie entworfen. Eine Zylinderlinse mit vertikaler Achse vereinigt die von den Punkten dieses Bildes ausgehenden Strahlen zu vertikalen Brennlinien auf dem Spalt und virtuellen horizontalen an der Stelle des virtuellen Bildes. Verwendet man an Stelle des sphärischen Objektivs eine Zylinderlinse mit horizontaler Achse, so beseitigt man nur den einen Mangel, die große Entfernung Lichtquelle–Spalt, und verzichtet auf den Vorteil, den die Abbildung durch ein leicht in guter Qualität erhältliches sphärisches System mit sich bringt.

Damit bei einem Abstand a der Lichtquelle vom Spalt das virtuelle Bild in der vorgeschriebenen Entfernung $SB' = g$ entsteht, muß der Abstand u der Lichtquelle von der dem Gitter abgewandten Brennebene der sphärischen Linse, deren Brennweite f sei, eine bestimmte Größe annehmen. Ist $v = g - a - u + 2f$ der Abstand des virtuellen Bildes von der auf der Seite des Gitters gelegenen Brennebene, so ist $v \cdot u = f^2$, also $u = \frac{f^2}{v}$. Dabei ist die positive Richtung für u und v entgegengesetzt zu wählen. Es sei nun $b = f - u$ der Abstand der Lichtquelle, $b_1 = v - f$ der Abstand des virtuellen Bildes von dem sphärischen Objektiv. Dann wird durch die Abbildung das Objekt senkrecht zur optischen Achse im Verhältnis

$$\frac{b'}{b} = \frac{f}{u} \tag{10}$$

vergrößert.

Bei den bisherigen Anordnungen ist die Tiefenausdehnung der Lichtquelle unberücksichtigt geblieben. Es ist notwendig, sie in Rechnung

zu setzen, sobald die Lichtquelle wesentlich vergrößert wird oder, wie ein Entladungsrohr, das der Länge nach in die optische Achse gelegt ist, schon selbst eine erhebliche Tiefenausdehnung besitzt. Es wird ein Streckenelement du der Lichtquelle in ein Element dv des virtuellen Bildes abgebildet, und aus $v = \frac{f^2}{u}$ folgt

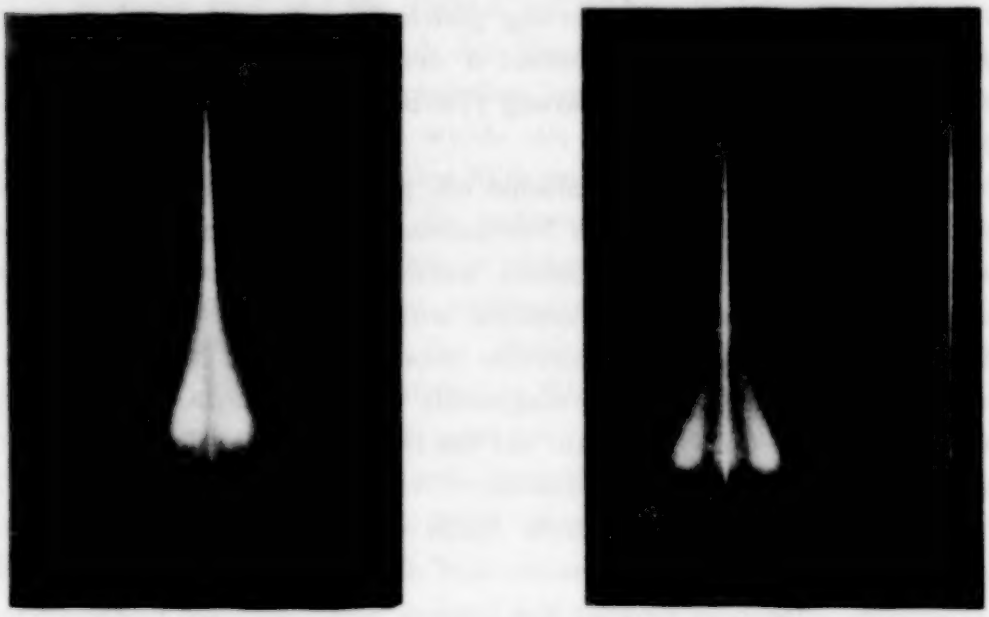
$$dv = -du\,\frac{f^2}{u^2}. \tag{11}$$

Es ist also die Tiefenvergrößerung gleich dem Quadrat der Lateralvergrößerung. Legt man den Abstand a der Lichtquelle vom Spalt nicht fest, so kann man die Vergrößerung f/u beliebig wählen und a dadurch bestimmen.

Zu den Versuchen fand zunächst ein photographisches Objektiv von 25,3 cm Brennweite und 3,5 cm Durchmesser Verwendung, das sehr gut abbildete. Sein Hauptebenenabstand wurde zu 4,9 cm bestimmt und berücksichtigt. Die vertikale Brennlinie wurde auf dem Spalt durch eine Zylinderlinse von 12,5 cm Brennweite entworfen, deren Achse mit Feinverstellung bis auf $^1/_{20}{}^0$ genau eingestellt werden konnte. Fig. 8 zeigt oben rechts die für die Wiedergabe auf das Doppelte vergrößerte Abbildung eines Drahtnetzes von $^1/_4$ mm Maschenweite für die Wellenlänge 5791 Å. In der Horizontalen ist das Netz durch die Zylinderlinse wieder verkleinert, und die vertikalen Drähte sind daher in der Wiedergabe nicht zu erkennen. Das Bild ist über den ganzen Ausschnitt des Plattenhalters von 4,5 cm Höhe scharf. Fig. 6 zeigt den Starkeffekt der Linien H_β und H_γ bei einem maximalen Kathodenfall von nur 12 000 Volt/cm, im Kathodendunkelraum eines gewöhnlichen Wasserstoffentladungsrohres aufgenommen.

Die bisher beschriebenen Anordnungen legen die innere Brennlinie auf den Spalt, die äußere, deren Bild mit dem der inneren auf dem Rowlandschen Kreise vereinigt werden soll, in einen für alle Wellenlängen gleichen Abstand davor. Da der Abstand der horizontalen Brennlinie für die Wellenlänge, die der Normalen entspricht, ein Minimum hat, rechts und links davon in der durch Formel (2) bestimmten Weise als Funktion des Winkels φ_B stetig zunimmt, so ist es nur in der Normalen möglich, den Astigmatismus für einen größeren Wellenlängenbereich hinreichend gut zu beseitigen. An allen anderen Stellen des Spektrums kann der Astigmatismus nur für kleine Bereiche korrigiert werden, falls man Spiegel oder achromatische Linsen verwendet. Ersetzt man jedoch das Objektiv, das das virtuelle Bild entwirft, durch eine Linse,

deren Dispersion nicht korrigiert ist, so rückt für kürzere Wellenlängen die Brennebene näher an die Linse, damit auch näher an die Lichtquelle, u wird kleiner und $v = \frac{f^2}{u}$ wird größer. Die Entfernung des virtuellen Bildes vom Spalt nimmt also mit abnehmender Wellenlänge zu, d. h. sie ändert sich für die dem Spalt gegenüberliegende Seite der Gitternormalen gleichsinnig mit dem vorgeschriebenen Abstand der äußeren Brennlinie.



H_β H_γ

Fig. 6.

Eine Berechnung der Lage des virtuellen Bildes zeigt, daß bei geeigneter Wahl der Abstände Lichtquelle–Spalt und Lichtquelle–Linse es möglich ist, Spektralbereiche von über 1000 Å gleichzeitig hinreichend scharf stigmatisch abzubilden. Hierdurch wird es auch möglich, zur scharfen stigmatischen Einstellung für eine vorgeschriebene Wellenlänge benachbarte starke Linien zu verwenden.

Formel (1) und (2) schreiben für den Abstand der äußeren Brennlinie vom Spalt den Wert vor:

$$g_B = r_{B'} - r_B = \frac{\varrho\, r_A}{r_A(\cos\varphi_A + \cos\varphi_B) - \varrho} - \varrho\cos\varphi_A. \qquad (12)$$

Der Abstand des virtuellen Bildes beträgt für eine sphärische Linse, deren Brennweite $f_{(\lambda)}$ als Funktion der Wellenlänge λ gegeben ist:

$$g_\lambda = a + \frac{f_{(\lambda)}^2}{f_{(\lambda)} - b} - f_{(\lambda)} + b. \qquad (13)$$

Der Zusammenhang von φ_B und λ ist nach der Gittertheorie für die n-te Ordnung gegeben durch

$$b(\sin\varphi_A + \sin\varphi_B) = n\lambda,$$

worin b die Gitterkonstante. Es wäre nun

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (g_B - g_\lambda)\, d\lambda$$

durch Variation von a und b zu einem Minimum zu machen, um in dem Bereich zwischen λ_1 und λ_2 die bestmögliche Abbildung zu erhalten, d. h. g_λ soll einen extremalen Wert erhalten. Die Lösung dieser Aufgabe könnte man dadurch erleichtern, daß man sie durch Einführung einer Beziehung zwischen a und b vereinfacht, indem man etwa verlangt, daß der Astigmatismus für einen bestimmten Wert λ_0 Null sei, d. h. $g_{\lambda_0} = g_B$, also

$$a = g_{B_0} - \frac{f(\lambda_0)^2}{f(\lambda_0) - b} + f(\lambda_0) + b.$$

Damit ist jedem b ein a zugeordnet. Schreibt man b oder a vor, so ist gleichzeitig die Vergrößerung f/u für λ_0 festgelegt, da $u(\lambda_0) = f(\lambda_0) - b$.

Übersichtlicher als durch Auswertung des Integrals durch Rechnung ist die Auswahl eines günstigen a oder b auf graphischem Wege durchzuführen. Es kann dann die Größe des für jede Wellenlänge λ verbleibenden Astigmatismus aus den Kurven $g_B - g_\lambda$ abgelesen werden. Man wählt eine Wellenlänge λ_0 in dem Wellenlängenbereich, für den die günstigsten Werte von a oder u zu ermitteln sind und findet

$$a = g_{B_0} - \frac{f(\lambda_0)^2}{f(\lambda_0) - b} + f(\lambda_0) + b, \tag{14}$$

d. h. für jeden Wert von b ergibt sich ein Wert von a. Es folgt dann für eine Linse mit der Brennweite f aus (12) eine Kurvenschar $y = g_\lambda$ mit dem Parameter a. Bildet man $g_B - g_\lambda$, so zeigen die entstehenden Kurven für jedes λ den Abstand zwischen der vorgeschriebenen und der tatsächlichen Lage der äußeren Brennlinie.

Die übrigbleibende astigmatische Differenz ist gleich oder kleiner als $g_B - g_\lambda$. Denn es ist, wie aus (4) folgt:

$$\left|\frac{dr_B}{dr_A}\right| = \left|\frac{\varrho^2}{(r_A(\cos\varphi_A + \cos\varphi_B) - \varrho)^2}\right|$$

und das ist > 1, also $|dr_B| > |dr_A|$, wie eine einfache Abschätzung zeigt. Es ist nämlich die Klammer im Nenner stets positiv und zugleich $< \varrho^2$. Daher ändert sich bei kleinen Verschiebungen dr_B der äußeren Brennlinie die Lage ihres Bildes um einen kleineren Wert für

Bildorte in der Nähe des Rowlandschen Kreises, d. h. wenn die äußeren Brennlinien nicht genau an der vorgeschriebenen Stelle liegen, also $g_B - g_\lambda$ nicht Null ist, ist der Astigmatismus des Bildes kleiner als $g_B - g_\lambda$.

Die Kurvenschar $g_B - g_\lambda$ hat im allgemeinen den Verlauf der Fig. 7. Der Astigmatismus wird für die mittleren Werte von a an zwei Stellen λ zu Null, für λ_0 und einen kleineren Wert; für kleine Werte von a liegen die Kurven unterhalb der Nullinie, für große nähern sie sich der eines Achromaten und dazwischen liegen solche, die sich von der Nullinie in einem größeren Bereich nie sehr stark entfernen. Aus dem Diagramm kann man die Kurve und das Wertepaar a, b entnehmen, das

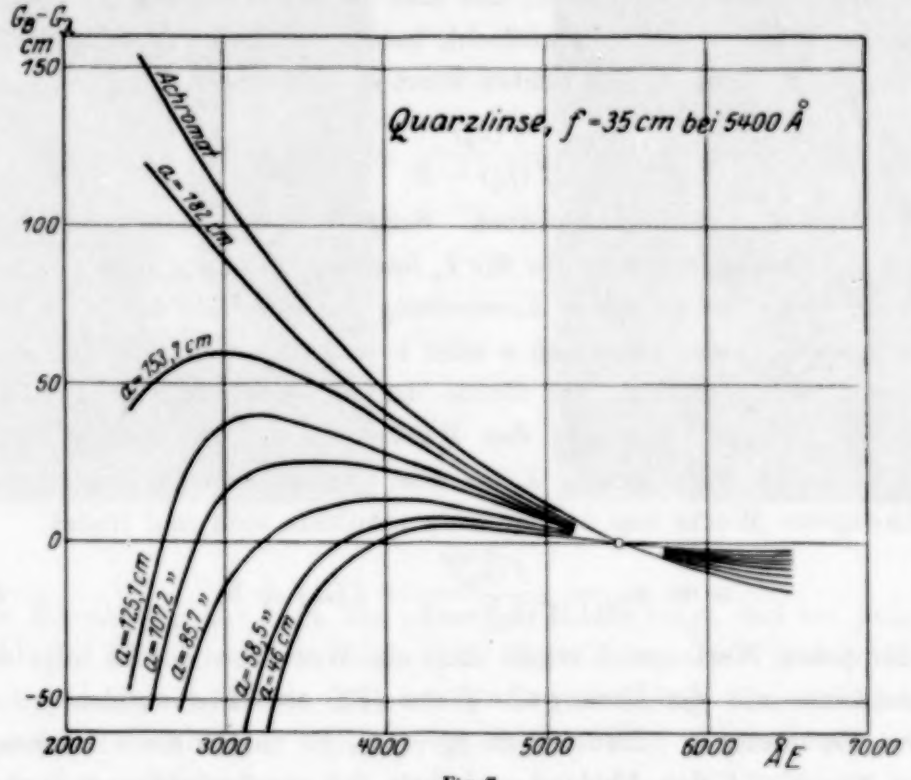


Fig. 7.

den gewünschten Zweck am besten erfüllt, entweder einen kleineren Bereich mit großer Schärfe abzubilden oder einen größeren mit etwas geringerer Schärfe.

Um die Kurvenschar, die zu einem anderen Wert λ_0 gehört, zu finden, ist es nicht erforderlich, die etwas mühsame Berechnung der Kurven $g_B - g_\lambda$ zu wiederholen. Aus (13) folgt, daß alle Werte einer Kurve sich um dieselbe Konstante ändern, wenn man a einen anderen Wert erteilt, aber b oder u festhält. In diesem Falle verschwindet der Astigmatismus für einen anderen Wert λ_1, denn die Kurve erscheint

parallel mit sich in Richtung der y-Achse verschoben und schneidet die Nullinie an einer anderen Stelle. Erteilt man nun allen Kurven eine Verschiebung von solcher Größe, daß sie die Nullinie an derselben Stelle λ_1 schneiden, so ist damit die gesuchte Kurvenschar für die Umgebung von λ_1 gewonnen.

Die Verschiebung der äußeren Brennlinie mit der Wellenlänge, die durch die natürliche Dispersion der Linse bewirkt wird, vermindert den Astigmatismus nur auf der Seite der Gitternormalen, die dem Spalt gegenüberliegt und auf der der Astigmatismus mit der Wellenlänge zunimmt. Da bei den Gitteraufstellungen meist diese Seite benutzt wird, wird der Nachteil selten ins Gewicht fallen. Zum Beispiel ist das Gitter des Göttinger Physikalischen Instituts, das eine besonders lichtstarke erste Ordnung besitzt, so aufgestellt, daß die Normale bei 7166 Å erster Ordnung liegt. Die Aufstellung des Potsdamer Astrophysikalischen Observatoriums, deren Gitter vor allem in zweiter Ordnung benutzt wird hat die Normale bei 6370 Å zweiter Ordnung [1]. Bei beiden Aufstellungen liegen also die photographisch wirksamen Teile des Spektrums fast ganz auf der dem Spalt gegenüberliegenden Seite der Normalen. Sollte es nötig sein, das Gitter weit über die Normale hinaus zum Spalt hin auszunutzen, so kann statt der sphärischen Linse mit natürlicher Dispersion eine kombinierte Linse Verwendung finden, deren Dispersion überkorrigiert ist, derart, daß in dem in Betracht kommenden Spektralbereich die Brennweite f in (13) mit zunehmender Wellenlänge ab- statt zunimmt.

Wenn das virtuelle Bild der Lichtquelle unter Verwendung der natürlichen Dispersion entworfen wird, fallen die senkrechten Brennlinien, die die Zylinderlinse erzeugt, nicht mehr mit genügender Genauigkeit auf den Spalt. Es ist daher gut, eine zusammengesetzte überkompensierte Zylinderlinse zu verwenden, die für jede Gitteraufstellung der Größe des Astigmatismus entsprechend zu berechnen ist.

Für das Göttinger Gitter wurde eine stigmatische Aufstellung nach der beschriebenen Methode gebaut. Die optischen Teile werden auf einer Zeiss-Schiene von 1,5 m Länge geführt, die unterhalb der optischen Achse und ihr parallel angeordnet und mit einer gravierten Skale versehen ist. Ein Reiter trägt eine Spaltblende mit verstellbarer Öffnung, auf die das Bild der Lichtquelle entworfen wird, zwei andere tragen das sphärische Objektiv und die Zylinderlinse. Das Objektiv aus kristallinem Quarz ist, um vor allem die sphärische Aberration zu beseitigen, aus zwei plan-

[1] H. Gieseler und W. Grotrian, Naturw. **15**, 233, 1927.

konvexen Linsen von 35 cm Gesamtbrennweite zusammengesetzt. Die Zylinderlinse hat eine Brennweite von 25 cm und besteht aus einer positiven Flußspatlinse und einer negativen Quarzlinse, deren Krümmungsradien so gewählt sind, daß die Brennlinien für 3000 und 5000 Å genau auf den Spalt fallen. Die Reiter sind zur genauen Einstellung an Drahtzügen beweglich.

Fig. 7 zeigt für das Quarzobjektiv von 35 cm Brennweite die Kurvenschar $g_B - g_\lambda$, also den noch verbleibenden Astigmatismus für verschiedene Abstände Lichtquelle–Spalt. In Fig. 8 ist oben die mit der

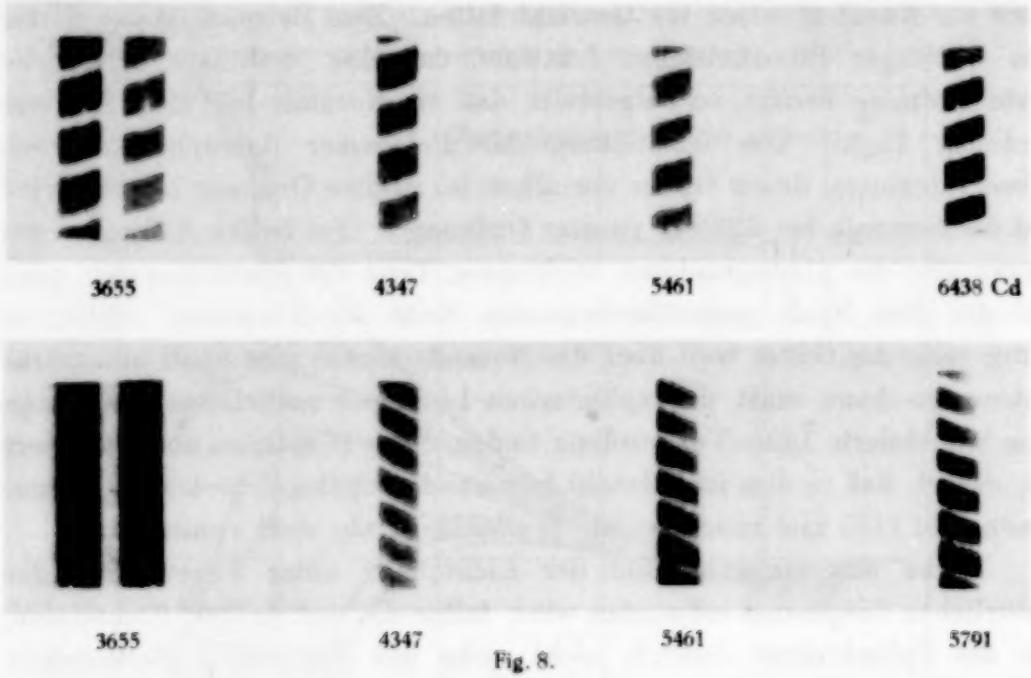


Fig. 8.

beschriebenen Aufstellung erreichte Abbildung eines Drahtnetzes von 16 Maschen pro Quadratmillimeter zu sehen, in den Wellenlängen 3655, 4347, 5461 und 6438 Å, darüber dieselbe Abbildung ohne Ausnutzung der natürlichen Dispersion. Scharf eingestellt wurde in beiden Fällen auf 5791 Å. Die Abbildung durch den Achromaten ist schon bei 4347 Å verwaschen, während das Quarzobjektiv bei dem eingestellten Abstand Lichtquelle–Spalt von 60 cm auch bei 3655 Å noch gut korrigiert.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie des Rowlandschen Konkavgitters läßt die Möglichkeit erkennen, den Astigmatismus der Abbildung für irgend eine Stelle des Spektrums durch Beleuchtung des Spaltes mit einem astigmatischen Strahlenbündel aufzuheben.

2. Es wird eine Anzahl von Zusammenstellungen von Spiegeln und Linsen angegeben, die geeignet sind, dem Strahlenbündel den Astigmatismus zu erteilen, der eine stigmatische Abbildung der Lichtquellen bewirkt. Zylinderlinsen zeigen dabei vor Hohlspiegeln außer technischen Vorteilen den Vorzug, daß nicht nur ein schmaler Streifen, sondern auch eine flächenhaft ausgedehnte Lichtquelle gut abgebildet wird.

3. Für Gitter von größerem Krümmungsradius ist eine Aufstellung, bestehend aus einer Zylinderlinse und einem sphärischen Objektiv vorteilhaft. Das Objektiv entwirft dabei ein virtuelles Bild der Lichtquelle an der Stelle der äußeren Brennlinie vor dem Spalt. In diesem Falle ist es durch Ausnutzung der natürlichen Dispersion der sphärischen Linse möglich, den Astigmatismus nicht jeweils nur für eine Wellenlänge, sondern für Bereiche von über 1000 Å auf einmal zu korrigieren. Ein graphisches Verfahren gestattet es, für jeden Wellenlängenbereich die günstigste Stellung der Linse zu finden.

Die vorstehende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Professor J. Franck sei für sein dauerndes Interesse sehr herzlich gedankt.

Es ist ferner eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die die Mittel zur Durchführung der Versuche zur Verfügung stellte, für ihre Hilfe zu danken.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Über natürliche Breite und Verbreiterung der *D*-Linien des absorbierenden Natriumdampfes durch Dampfdichte und Druck fremder Gase.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1927.)

Zur Verwertung der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Righieffektes von Dampfdruck und Fremdgasdruck wird im Anschluß an einen von W. Voigt gegebenen Ansatz eine Theorie dieses Effektes entwickelt, die es ermöglicht, aus der gemessenen Abhängigkeit von Dampfdichte, Fremdgasdruck und magnetischer Feldstärke die Halbwertsbreite von Spektrallinien experimentell zu bestimmen. Die Interpretation des experimentellen Materials liefert folgende Ergebnisse: 1. Bestimmung der natürlichen Breite der *D*-Linien, die als konstanter Grenzwert der Linienbreite bei Dampfdrucken $p < 4 \times 10^{-3}$ mm gefunden wird und im Mittelwert mit dem klassischen Wert $\omega_0' = 0{,}64 \times 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ übereinstimmt. — 2. Quantitative Feststellung der früher gefundenen Linienverbreiterung durch Dampfdichtesteigerung. — 3. Quantitative Festlegung des Gesetzes der Linienverbreiterung durch zugesetzte Fremdgase (He, Ne, A, N_2, H_2). Bestätigung der Lorentzschen Stoßtheorie in bezug auf Druckproportionalität, Linienform und absolute Größe der Verbreiterung. — Zum Schluß werden die experimentellen Ergebnisse mit Bezugnahme auf die vorliegende Literatur des Gebietes diskutiert.

Einführung. Nachdem der Ausbau der Bohrschen Atomtheorie in vollendeter Art zum Verständnis jenes umfangreichen spektroskopischen Materials geführt hat, in dem die Gesetzmäßigkeiten des Auftretens und der Ordnung der Spektren enthalten sind, sind auch die Untersuchungen über Intensität und Intensitätsverteilung der Spektrallinien in ein neues Stadium besonderen Interesses gerückt. Versprechen doch gerade diese Untersuchungen wichtige Rückschlüsse auf die Emissions- bzw. Absorptionsprozesse als solche, bzw. auf die atomaren Bedingungen, unter denen sie sich vollziehen. Dieser Zusammenhang ist um so bemerkenswerter, als sich in seiner theoretischen Behandlung klassische Elektrodynamik und Quantentheorie aufs engste berühren und gegenseitig ergänzen. Die Beobachtung lehrt, daß an den Spektrallinien der Maximalbetrag ihrer Intensität sowie ihre Intensitätsverteilung als charakteristische Merkmale hervortreten. Dies bezieht sich in gleicher Weise auf Absorptions- und Emissionslinien. Nach dem Vorgang von Drude und Voigt hat man sich daran gewöhnt, den Erscheinungen der Absorption den Vorzug zu geben, weil deren theoretische Behandlung die Dispersionserscheinungen mit umfaßt und über den Kirchhoffschen Satz auch die Emission einschließt. Während aber die Schwingungszahl einer Spektrallinie, d. h. ihres Intensitätsmaximums, im wesentlichen als

unveränderlich in der Konstitution des Atoms begründete Konstante zu betrachten ist, unterliegen erfahrungsgemäß die Intensität und Intensitätsverteilung der Spektrallinien in hohem Maße äußeren Bedingungen, die man zwar willkürlich in mannigfacher Weise ändern, aber nur sehr schwer mit einiger Annäherung ausschalten kann. Immerhin ist auch dann der Zusammenhang mit den Atomeigenschaften keineswegs verloren, im Gegenteil stellt das Aussehen der Spektrallinien ein brauchbares Hilfsmittel für die Serieneinordnung dar und hat der „scharfen" und „diffusen" Nebenserie den Namen gegeben.

Der Drude-Voigtschen Dispersionstheorie liegt der harmonische isotrope Oszillator mit der Eigenfrequenz ω_0 als Atommodell zugrunde: ein quasi-elastisch gebundenes Elektron führt im elektrischen Felde der ankommenden Lichtwelle von der Frequenz ω erzwungene gedämpfte Schwingungen um seine Ruhelage aus. Für die ankommende Lichtwelle bedeutet dies eine Beeinflussung der Geschwindigkeit (Dispersion) und Verminderung der Amplitude (Absorption). Das Verhalten des dispergierenden Mediums findet in dem komplexen Brechungsindex

$$n = \frac{c}{v} = n(1 - ik)$$

seinen mathematischen Ausdruck. Der Absorptionskoeffizient mißt direkt die Schwächung der Schwingungsamplitude der mit der Geschwindigkeit c/n sich fortpflanzenden ebenen Welle. Im Bereich eines isolierten Absorptionsstreifens läßt sich in praktisch immer erlaubter Annäherung mit Benutzung der Voigtschen Bezeichnungsweise (vgl. S. 41) folgende Darstellung geben:

$$n = n_0 - \frac{\varrho}{\omega_0 \cdot n_0} \frac{\mu}{4\mu^2 + \omega'^2},$$

$$2nk = \frac{\varrho}{\omega_0 n_0} \frac{\omega'}{4\mu^2 + \omega'^2}.$$

In leicht ersichtlicher Weise bestimmt die Dämpfungskonstante ω' die Halbwertsbreite des Absorptionskoeffizienten nk, d. h. den Frequenzbereich, in dem nk von seinem Maximalbetrag auf die Hälfte herabsinkt. Der direkten Beobachtung ist allerdings nur die Absorption einer endlichen Schichtdicke l zugänglich, doch läßt sich leicht aus der gemessenen Absorption $\left(1 - e^{-\frac{2\omega l}{c} \cdot nk}\right)$ nk selbst und damit auch ω' berechnen. In dieser Arbeit ist unser Interesse vor allem auf die Halbwertsbreite und die Gesetzmäßigkeit gerichtet, nach der diese von äußeren Bedingungen abhängt. Da der Maximalbetrag der Absorption jedoch von ω' abhängt,

ist auch der Zusammenhang dieser Untersuchung mit der zweiten charakteristischen Linienkonstanten gegeben.

In die Differentialgleichung des schwingenden Oszillators wurden die Reibungskraft und die ihr proportionale Dämpfungskonstante ω' zunächst nur formal eingeführt, doch hat bereits Lommel zur Erklärung auf den Strahlungsverlust des schwingenden Elektrons hingewiesen, danach steht die „natürliche" Halbwertsbreite ω_0' mit universellen Konstanten und der Eigenfrequenz des Atoms in einfacher Beziehung:

$$\omega_0' = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2 \cdot \omega_0^2}{m c^3}.$$

In dieser Berechnung steckt die Voraussetzung, daß die Ausstrahlung des Oszillators ungestört erfolgt und die Amplitude nach den Gesetzen der Elektrodynamik eine natürliche Verminderung erfährt. H. A. Lorentz hat den Fall untersucht, daß der Oszillator in seiner Ausstrahlung vorzeitig gestört wird. Die Durchrechnung dieser Überlegung führt zu einem einfachen Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und der Zeit T, in der das absorbierende Atom im Mittel ungestört bleibt:

$$\omega' = \omega_0' + \frac{2}{T}.$$

Welcher Art die Störung ist, bleibt zunächst unbestimmt. Lorentz dachte wohl zunächst daran, daß der Zusammenstoß mit anderen Atomen diese Störung verursacht und für das gestoßene Atom mit einem Verlust seiner Strahlungsenergie zugunsten kinetischer Energie der beiden Stoßpartner verbunden ist, daß also ein Stoß zweiter Art stattfindet, wie man sich heute kurz ausdrückt[1]. Diese Interpretation ist einer Erweiterung fähig. Nach derzeitiger Erfahrung kann durch einen Stoß zweiter Art die Strahlungsenergie nicht nur in kinetische Energe, sondern auch in Strahlungsenergie des gestoßenen Atoms übergeführt werden[2], weiterhin ist bekannt, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Energieaustausch von den Stoßpartnern abhängt und insbesondere bei Artgleichheit der Stoßpartner ein ausgeprägtes Maximum besitzt[3]. Der Sachverhalt läßt sich auch so ausdrücken, daß bei Stößen zweiter Art je nach der Art des zweiten Stoßpartners ein verschieden großer Wirkungsquerschnitt in Erscheinung tritt, und dieser Wirkungsquerschnitt bestimmt seinerseits

[1] W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

[2] J. Franck, Sensibilisierte Fluoreszenz; G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

[3] Wilh. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 259, 1925. In der Folge als l. c. 1 erwähnt.

nach gaskinetischen Überlegungen die Stoßzeit bzw. Stoßzahl. Beachtet man nunmehr den von Lorentz aufgedeckten Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Stoßzahl, so steht zu erwarten, daß die Druckverbreiterung der Spektrallinien von der Art des zugesetzten Gases abhängt und vor allem bei Dampfdruckerhöhung in höchstem Maße in Erscheinung tritt. Buisson und Fabry[1] haben die Vermutung ausgesprochen, daß eine Annäherung zweier Atome bereits als Zusammenstoß wirkt, wenn in den Oszillatorschwingungen lediglich ein Phasensprung entsteht. Über die Entstehung eines derartigen Vorgangs hat Lenz[2] eine sehr anschauliche und allgemein gültige Vorstellung entwickelt.

Die experimentelle Untersuchung der natürlichen Breite und der Verbreiterung von Spektrallinien bietet die bekannte, durch den Dopplereffekt gegebene Schwierigkeit, die erst in jüngster Zeit in ausreichendem Maße überwunden wurde[3,4], nachdem früher ein Weg gezeigt worden war[5], durch Anwendung sehr hoher Drucke und unter Verzicht auf die Bestimmung der natürlichen Breite den Einfluß des Dopplereffekts zu umgehen. Über eine erste Beobachtung, die den Einfluß geringer Gasdrucke von wenigen Millimetern auf eine Dispersionserscheinung zeigte, konnte vor längerer Zeit berichtet werden[6]. Bei dieser Untersuchung wurde gleichzeitig die bemerkenswerte Erfahrung gemacht, daß auch eine Dampfdichteerhöhung unter Umständen im gleichen Sinne und sogar in sehr viel höherem Maße als eine Erhöhung des Fremdgasdruckes wirkt. Wir sind nunmehr in der Lage, ein größeres Beobachtungsmaterial und eine eingehende Begründung der Untersuchungsmethode vorzulegen, nachdem deren allgemeine Grundlagen bereits früher veröffentlicht worden sind[7].

Die Dispersionserscheinung, um die es sich hier handelt, ist in der magneto-optischen Literatur als Righieffekt bekannt. Die Erscheinung wurde in einer vorteilhaften Modifikation der Originalanordnung Righis beobachtet, und die Ausnutzung der dadurch ermöglichten Variation der Versuchsbedingungen führte zu den oben erwähnten Erfahrungen über die Druck- und Dampfdichteabhängigkeit dieses Effekts.

---

[1] H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. de phys. (5) **2**, 450, 1912.
[2] W. Lenz, l. c.
[3] R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.
[4] W. Schütz, ebenda **38**, 864, 1926. In der Folge als loc. cit. II erwähnt.
[5] Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **12**, 722, 1911 und weitere Arbeiten.
[6] W. Gerlach und W. Schütz, Naturw. **11**, 637, 1923; W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925.
[7] W. Schütz, l. c. II.

Ein erster Abschnitt enthält die Beobachtungsmethode und den größeren Teil des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials, der nächste den theoretischen Zusammenhang zwischen der beobachteten Druckabhängigkeit des Righieffekts und der interessierenden natürlichen Breite und Druckverbreiterung der Spektrallinien. Ein weiterer Abschnitt bringt die Auswertung des Beobachtungsmaterials.

Experimentelle Grundlagen der Methode.

Versuchsanordnung. Im nahezu parallelen Strahlengang zwischen der Linse L_1 und der Bilinse L_2 befinden sich in der aus Fig. 1 ersichtlichen Reihenfolge ein großer Nicol und das Absorptionsgefäß mit Heizung und Magnetspule. Die Linsen L_1 und L_2 bilden einen Nernststift St auf den beiden Hälften des geteilten Spaltes Sp eines König-Martensschen

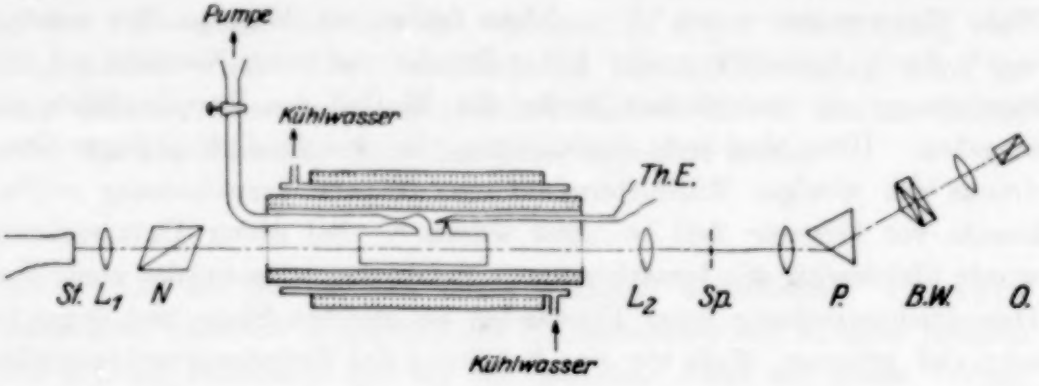


Fig. 1.

Photometers doppelt ab. Im Innern des Photometers werden die beiden Strahlenbündel nach spektraler Zerlegung durch ein Wollastonprisma W senkrecht zueinander polarisiert und beleuchten je eine der beiden durch das Biprisma B gegebenen Gesichtshälften des Photometers, deren Helligkeit durch Drehen des Okularnicols O abgeglichen wird. Die kurze Diagonale des Nicols N wurde nun so orientiert, daß sie zu einer der Schwingungsrichtungen des Wollastonprismas senkrecht stand und demzufolge eine Gesichtshälfte (I) vollkommen verdunkelt wurde, während die andere (II) maximale Beleuchtung erhielt. Wird nun im Absorptionsrohr die zirkulare Doppelbrechung durch Einschalten des Magnetfeldes hervorgerufen, so findet, wie man seit der Erstbeobachtung von Righi im Jahre 1898 weiß, eine Aufhellung der Gesichtshälfte (I) statt. In entsprechendem Maße sollte die Gesichtshälfte (II) verdunkelt werden, doch muß man bedenken, daß die zirkulare Doppelbrechung auf einen engen Wellenlängenbereich von etwa 2 Å.-E. beschränkt ist; für diesen Bereich findet

Aufhellung der Gesichtshälfte (I) statt. Die Beleuchtung der Gesichtshälfte (II) ist aber bei der geringen Dispersion des Prismas im Photometer und den gewählten großen Spaltweiten durch einen Wellenlängenbereich von mehr als 100 Å.-E. gegeben, so daß eine Intensitätsänderung in einem Bereich von etwa 2 Å.-E. keinen merklichen Einfluß ausüben kann. Wir haben somit in der Beleuchtung der Gesichtshälfte (II) eine geeignete Vergleichsintensität zur Relativmessung der durch zirkulare Doppelbrechung bedingten Aufhellung des Gesichtsfeldes (I). Dieser Intensitätsvergleich hat den außerordentlichen Vorteil, unabhängig von Helligkeitsschwankungen des Nernststifts zu sein; weiterhin aber ist für unsere Versuche der Vorteil besonders wichtig, unabhängig zu sein von der im Laufe der Zeit eintretenden Bräunung der Endflächen des Absorptionsrohres. Es versteht sich von selbst, daß durch Vorschalten geeigneter Graufilter die helle Vergleichsintensität abgeschwächt wurde, um die Ablesegenauigkeit am Okularnicol mit der durch die Empfindlichkeit des Auges gegebenen Meßgenauigkeit in Einklang zu bringen. Ebenso wurde die durch Abnahme der Empfindlichkeit des Auges bei großen Helligkeiten eintretende Verminderung der Meßgenauigkeit durch eingeschaltete Graufilter vor beiden Spalthälften vermieden. Nachdem für die Vorversuche Absorptionsröhren mit kugelig aufgeblasenen Endflächen benutzt worden waren, wurden für die endgültigen Messungen 30 bis 40 cm lange und 30 mm weite Absorptionsrohre aus Jenaer Glas mit aufgeschmolzenen planen Endflächen benutzt. Die Absorptionsröhren befanden sich in einem 1 m langen, 55 mm weiten, aus Eisendraht bifilar gewickelten Widerstandsofen, der nach außen mit Asbest wärmeisoliert wurde. Der Ofen steckte seinerseits lose in einem 80 cm langen doppelwandigen Zinkzylinder, dessen äußerer Mantel zwei Lagen mit je 300 Windungen emaillierten 2 mm starken Kupferdraht zur Erzeugung des erforderlichen longitudinalen Magnetfeldes trug. Der doppelwandige Zinkzylinder diente als Kühler und wurde von Leitungswasser durchströmt. Der mittlere Durchmesser der Magnetfeldspule betrug 10,1 cm die Gesamtlänge der Spule 62 cm. Diese Dimensionierung vermindert das für die Größe des Effekts maßgebende Integral $\int_{-l/2}^{+l/2} \mathfrak{H}\, dl$ auf die Länge des Absorptionsrohres hin um 2%, so daß die Feldstärke H und Magnetstromstärke J durch die Beziehung $H = 11{,}95 \cdot J$ verbunden sind. Um das Beschlagen der Enden des Absorptionsrohres zu vermeiden, wurden die Enden des elektrischen Ofens durch zusätzliche Heizwicklungen um etwa 2° höher gehalten als die Mitte des Ofens. Die dadurch bedingte

kleine Überhitzung des Natriumdampfes an den Enden des Absorptionsrohres konnte die mittlere Dichte im Innern höchstens um wenige Promille vermindern. Um die beabsichtigte Wirkung der gesonderten Endheizung des Ofens vollkommen zu erzielen, wurde der Ofen mit durchsichtigen Abschlußplatten versehen. Glasplatten zeigten nach einmaliger Erhitzung und darauf folgender Abkühlung Doppelbrechung und waren für weitere Versuche unbrauchbar. Glücklicherweise hatten die Abschlußplatten des Absorptionsrohres nur in sehr geringem Maße diese unangenehme Eigenschaft. Schließlich wurden dünne Glimmerblättchen in geeigneter Orientierung zu den Schwingungsrichtungen der Polarisationsanordnung benutzt, die es außerdem ermöglichten, die geringe Doppelbrechung der Abschlußplatten des Absorptionsrohres wenigstens teilweise zu kompensieren. Trotzdem blieb eine geringe Aufhellung der Gesichtshälfte (I) übrig, die wegen ihrer Ungleichmäßigkeit die Bestimmung des Nullpunktes für die Intensitätsmessung erschwerte. Der Dampfdruck des Natriums wurde auf Grund der Dampfdruckformel[1] ermittelt. Häufig wird im folgenden nicht der Dampfdruck selbst, sondern die ihm proportionale Dispersionskonstante $\varrho = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} N$ angegeben (vgl. unten S. 41). Bei einem Dampfdruck p mm Hg und der Temperatur T^0 ist die Zahl der Atome pro cm^3 $N = N_0 \cdot p \cdot \frac{1333{,}33}{RT}$, wenn N_0 die Avogadrosche Zahl (pro Mol) ist. Die Temperaturbestimmung geschah mit einem im Innern des Ofens verschiebbar angeordneten Eisen-Konstantan-Thermoelement, dessen Thermokraft ein Millivoltmeter anzeigte. Man trug dafür Sorge, daß die Temperatur während einer Meßreihe auf etwa 0,5° konstant blieb. Das Thermoelement war vorher ausgeglüht und an den Siedepunkten von Wasser (100°), Naphthalin (217,96°), Benzophenon (305,8°) und den Schmelzpunkten von Zinn (231,84°) und Blei (327,4°) geeicht worden. Die Absorptionsröhren wurden mit sorgfältig ausgekochtem Natrium durch Eindestillieren gefüllt. Auf ein Ausfrieren des Quecksilberdampfes konnte verzichtet werden, da kein Einfluß desselben festzustellen war. Ein auf 2 bis 3 cm Länge und 2 mm Durchmesser kapillar verengter Ansatz führte vom Absorptionsrohr aus dem Ofen nach der Pumpleitung und einem McLeod-Manometer, mit dem noch 10^{-5} mm Hg-Druck gemessen werden konnte. Die absolute Dampfdichte erfährt durch das herausdestillierende Natrium eine kleine Verminderung,

[1] R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

doch war die nach Tagen aus der Kapillaren bei 250° herausdestillierte Natriummenge so gering, daß daraus nur ein kleiner Fehler entstanden sein kann. Immerhin muß diese Fehlerquelle wenigstens erwähnt werden, da sie sich — wenn überhaupt vorhanden — bei Gaszusatz ändern und einen systematischen Fehler verursachen könnte. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Righieffekts von der Dampfdichte wurde dieser möglichen Fehlerquelle durch Abschmelzen des Absorptionsrohres entzogen. Die Edelgase (He 98 %, Ne 96 %, A 99,5 %) lieferte die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in den bekannten Glaskolben[1]. N_2 wurde aus Natriumazid durch Erhitzen im Vakuum und H_2 elektrolytisch aus Natronlauge gewonnen. H_2 wurde vor der Benutzung ausgiebig über P_2O_5 getrocknet.

Beobachtungen. Wie wir früher bereits festgestellt hatten, konnte die Intensität des Righieffekts durch die Stärke des longitudinalen

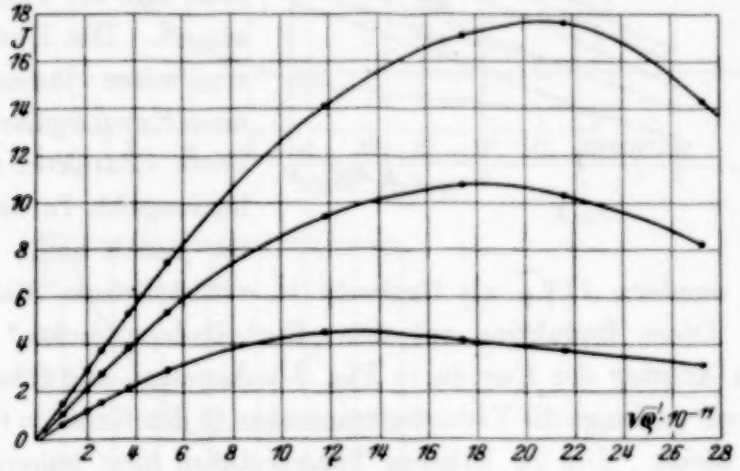


Fig. 2.

Magnetfeldes, durch die Dampfdichte des Natriums und durch den Druck zugesetzter Fremdgase beeinflußt werden. Wir haben daraufhin die Abhängigkeit des Effekts von je einem der drei Parameter unter Konstanthaltung der beiden übrigen in der vorher beschriebenen Versuchsanordnung photometrisch gemessen. Je drei Einstellungen auf Gleichheit der Gesichtshälften zu beiden Seiten der zwei Nullstellen des Analysators wurden zu einem Mittelwert vereinigt und die halbe Differenz für die abgleichende Winkeldrehung des Analysatornicols als richtig angenommen. Das Quadrat

[1] Wir möchten nicht versäumen, der genannten Firma in Höllriegelskreuth an dieser Stelle unseren Dank für die kostenlose Überlassung der Edelgase auszusprechen.

der Tangente dieses Winkels ist, der Einrichtung des König-Martens-schen Photometers entsprechend, nach Abzug der „Nullintensität" der zu messenden Intensität proportional.

Eine erste Gruppe von Beobachtungen bezieht sich auf die Abhängigkeit der Intensität des Righieffekts von der Dampfdichte des reinen Natriums bei verschiedenen Feldstärken. Fig. 2 bringt die graphische Darstellung einer Versuchsreihe in willkürlichem Ordinatenmaßstab. Man erkennt, daß die Intensität zunächst proportional der Quadratwurzel aus der Dampfdichte anwächst, sodann bei einer bestimmten Dampfdichte nicht ganz unabhängig von der Feldstärke im Sinne langsamerer Zunahme von der Linearität abweicht und ein Maximum überschreitet. Eine zweite Gruppe von Beobachtungen erstreckt sich auf die Feldabhängigkeit des Effekts bei verschiedenen Dampfdichten, und zeigt, daß die Intensität mit der Feldstärke zunimmt. Die Beobachtungsergebnisse lassen sich in einer Kurvenschar darstellen, deren Charakter aus Fig. 3 hervorgeht. In dieser Figur ist jedoch nicht die Intensität selbst, sondern $J/\sqrt{\varrho}$ als Ordinate in willkürlichem Maßstab eingezeichnet. Diese Reduktion auf eine „Einheitsdampfdichte" ist durch den linearen Anstieg der Kurven in Fig. 2 nahegelegt und führt zu einer „Normalkurve", solange die Versuchstemperatur in den Grenzen $t = 225°C$ und $260°C$ bleibt. Die zu höheren Temperaturen bzw. höheren Dampfdichten gehörenden $J/\sqrt{\varrho}$-Kurven liegen unterhalb der Normalkurve und ändern systematisch ihre Krümmung von konkav nach unten zu konvex nach unten. Bei einer im unteren Bereich liegenden Dampfdichte ($T = 253°C$, $p = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm) wurde sodann die Intensität des Effekts in Abhängigkeit vom Druck verschiedener Fremdgase bei konstant gehaltenen Feldstärken gemessen. Die Ergebnisse dieser dritten Beobachtungsgruppe zeigen die Fig. 4 bis 8. Sämtliche untersuchten Gase — He, Ne, A, N_2 und H_2 — bewirken eine qualitativ gleichartige Verminderung der Intensität. Weiterhin läßt sich zeigen, daß die für verschiedene Gase gewonnenen Kurven innerhalb der Fehlergrenzen durch Änderung des Abszissenmaßstabes ineinander übergeführt werden können. Man wird danach vermuten dürfen, daß sämtliche Gase nach dem gleichen, nur durch

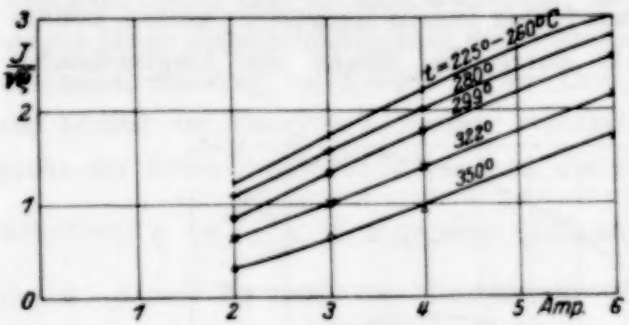


Fig. 3.

einen spezifischen Faktor unterschiedenen Gesetz den Effekt beeinflussen. Welcher Art im übrigen dieses Gesetz ist, das den Gaseinfluß mit

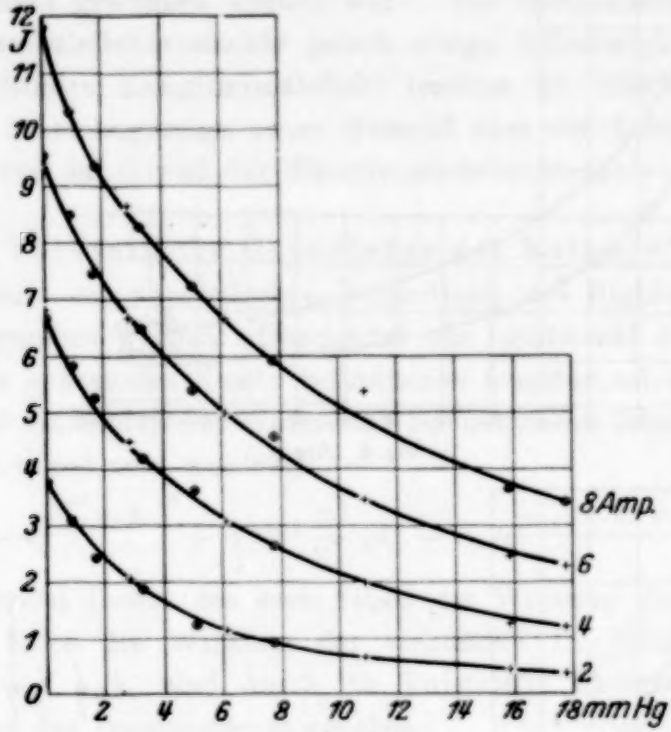


Fig. 4. Helium.

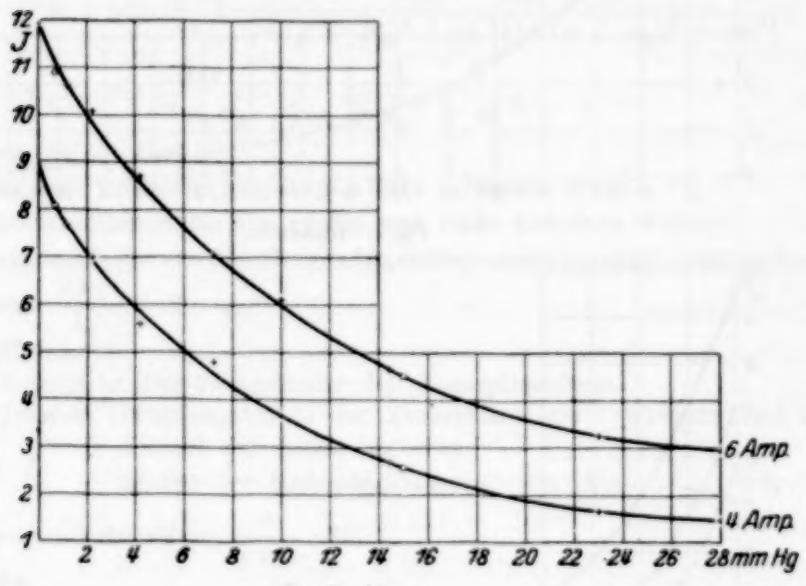


Fig. 5. Neon.

charakteristischen Größen der Dispersionstheorie verbindet, kann nur im Anschluß an eine theoretische Behandlung des Effekts erschlossen werden. Die qualitative Diskussion des Beobachtungsmaterials über die Beeinflussung

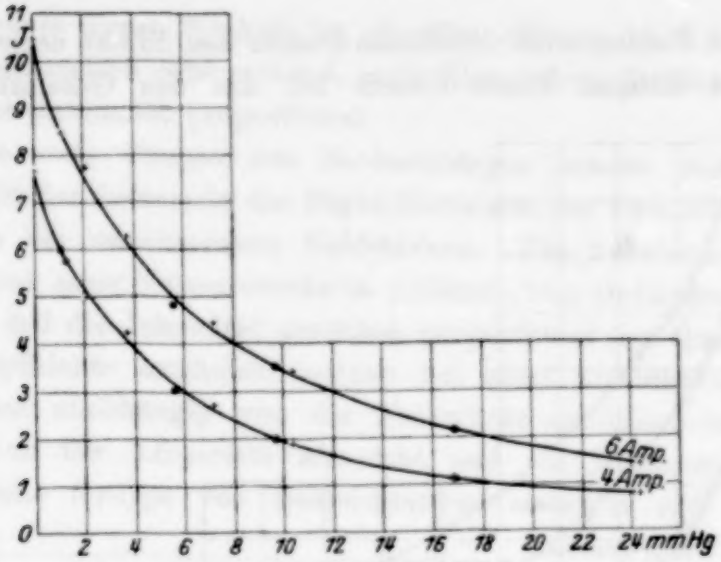


Fig. 6. Argon.

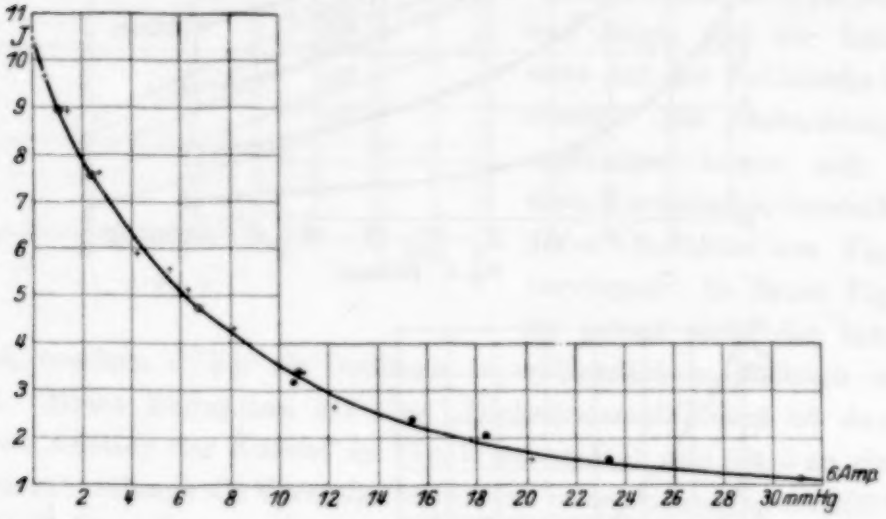


Fig. 7. Stickstoff.

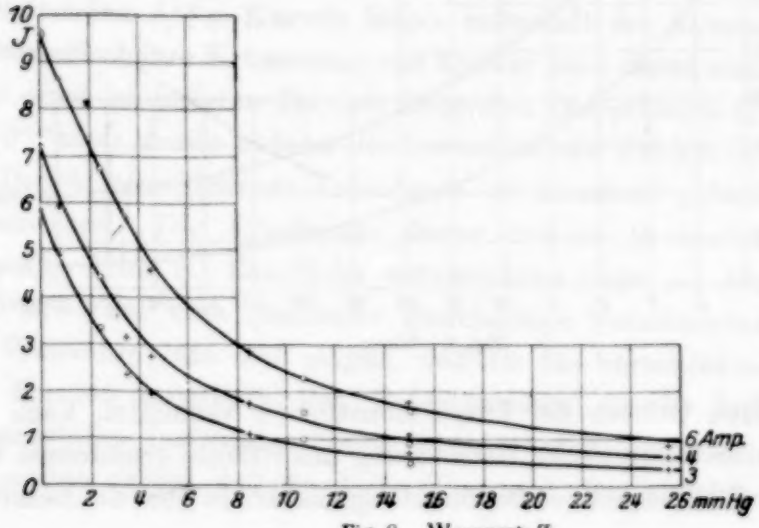


Fig. 8. Wasserstoff.

der Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts durch zugesetzte Gase wurde schon früher an einem Material durchgeführt, das im wesentlichen im Transversaleffekt gewonnen worden war[1]. Die theoretische Behandlung dieses Transversaleffekts machte jedoch einige Schwierigkeiten, die für den entsprechenden Longitudinaleffekt leichter zu überwinden waren. Es erschien daher angezeigt, neues Material über den Longitudinaleffekt zu sammeln und auf Grund der Theorie auszuwerten.

Theoretische Grundlagen der Methode[2].

Ein Ansatz zur theoretischen Behandlung des Righieffekts ist von W. Voigt[3] gegeben worden. Durchsetzt ein Lichtstrahl der Frequenz ω den zwischen gekreuzten Nicols befindlichen longitudinal-magnetisierten Dampf, so ist die austretende Intensität bei normalem Zeemaneffekt nach Voigt proportional dem Ausdruck

$$\left\{\left(e^{-\frac{\omega l}{c} n_- k_-} - e^{-\frac{\omega l}{c} n_+ k_+}\right)^2 + 4 \sin^2 \frac{\omega l}{2c} (n_- - n_+) e^{-\frac{\omega l}{c}(n_- k_- + n_+ k_+)}\right\}. \qquad \text{(A)}$$

In dieser Formel liefert das erste Glied die Wirkung des Dichroismus, das zweite Glied die Wirkung der zirkularen Doppelbrechung. Die Größen $n_\pm$ und $n_\pm k_\pm$ sind durch die Voigtsche Theorie der Begleiterscheinungen des Zeemaneffekts gegeben:

$$\varphi = \frac{\omega l}{2c}(n_- - n_+) = \frac{l \varrho \mu_0}{c n_0} \cdot \frac{4(\mu^2 - \mu_0^2) - \omega'^2}{[4(\mu - \mu_0)^2 + \omega'^2][4(\mu + \mu_0)^2 + \omega'^2]}, \qquad \text{(I)}$$

$$n_\pm k_\pm = \frac{\varrho \omega'}{2 n_0 \nu_0} \cdot \frac{1}{[4(\mu \mp \mu_0)^2 + \omega'^2]}. \qquad \text{(II)}$$

Bedeutung der Zeichen:

$n_\pm$ Brechungsexponent für die rechts und links zirkulare Welle.

$n_\pm k_\pm$ Absorptionskoeffizient für die rechts und links zirkulare Welle.

n_0 Brechungsexponent, der von den übrigen Eigenfrequenzen herrührt, praktisch $n_0 = 1$.

ω_0 Eigenfrequenz $\frac{2\pi c}{\lambda_0} = 2\pi\nu_0$.

μ Frequenzdifferenz $\omega - \omega_0$.

$\omega_0' = 2\pi\nu_0'$ Natürliche Dämpfungsbreite der Absorptionslinie.

$\omega' = 2\pi\nu'$ Gesamte Dämpfungsbreite der Absorptionslinie (Strahlung und Stöße).

$\varrho = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} N.f.$ N Anzahl der Atome im ccm.
f Stärke der Ersatzoszillatoren; für Na_D: $f = 1$*.

μ_0 Normale Zeemanaufspaltung $\frac{e}{2mc} \cdot H$.

l Schichtdicke.

---

[1] W. Schütz, l. c. II.

[2] Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Stuttgart am 18. Dezember 1926.

[3] W. Voigt, Handb. d. Elektr. und d. Magn. von Graetz, Bd. IV, S. 577, 1920.

* R. Ladenburg und R. Minkowski, l. c.

Bei der Durchführung von Abschätzungen wurde für die natürliche Dämpfungsbreite der klassische Wert $\omega_0' = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}$ eingesetzt, dessen angenäherte Übereinstimmung mit der Erfahrung an den D-Linien insbesondere aus den Beobachtungen R. Minkowskis[1] über die Gesamtabsorption bei sehr niederen Dampfdichten hervorgeht.

Für den praktischen Gebrauch vereinfachen sich die Formeln (I) und (II) sehr wesentlich, wenn die erfüllte Bedingung $|\mu| > |\mu_0| \pm \frac{1}{2}\omega'$ eine Reihenentwicklung folgender Art ermöglicht:

$$\varphi = \frac{l\varrho\mu_0}{4c\mu^2}\left(1 + \frac{\mu_0^2 - \frac{3}{4}\omega'^2}{\mu^2} + \cdots\right), \tag{Ia}$$

$$n_\pm k_\pm = \frac{\varrho\omega'}{8\nu_0\mu^2}\left(1 \pm 2\frac{\mu_0}{\mu} - \frac{\mu_0^2 + \frac{1}{4}\omega'^2}{\mu^2} + \cdots\right). \tag{IIa}$$

Ist außerdem $\mu_0 \ll \mu$, so ist

$$n_+ k_+ = n_- k_- = \frac{\varrho\omega'}{8\nu_0\mu^2} = nk. \tag{IIb}$$

Die Voraussetzung zu der Formel (Ia) ist im Experiment zwangsweise gegeben, da in einem breiten Frequenzbereich vollkommener Absorption die Beobachtung der Drehung der Polarisationsebene unmöglich gemacht ist. Soweit der Absorptionskoeffizient im zweiten Gliede der Formel (A) auftritt, ist Formel (IIa) aus dem gleichen Grunde verwertbar. Man überschlägt leicht, daß Natriumdampf bei 250° Sättigungstemperatur in einem 40 cm langen Absorptionsrohr, wie es bei den endgültigen Beobachtungen benutzt wurde, einen Frequenzbereich $|\mu| < 1{,}2 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ quantitativ an beiden Absorptionsstellen wegnimmt. Dieser unteren Grenze von μ gegenüber sind $\mu_0 = 8{,}9 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ für 10 Gauß und die Strahlungsdämpfungsbreite $\omega_0' = 6{,}4 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ als kleine Größen anzusehen. Selbst dann noch, wenn mit der Feldstärke 100 Gauß und gleichzeitig durch Stoßverbreiterung der zehnfache Betrag der natürlichen Breite erreicht wird, beträgt die Korrektur nur ungefähr 1%. Diese Zahlen zeigen des weiteren, daß in sehr schwachen Feldern für die Absorptionskoeffizienten sogar Formel (IIb) anwendbar ist. In der gewählten Versuchsanordnung wird die Intensität des durchgelassenen Lichtes für den gesamten Frequenzbereich in der Nähe der Absorptionslinie gemessen, soweit er überhaupt eine Drehung der Polarisationsebene oder einen Dichroismus aufweist. Diese Intensität ergibt sich durch Integration der Formel (A) über alle Frequenzdifferenzen von $-\infty$ bis $+\infty$.

[1] Vgl. unten S. 57.

Die zirkulare Doppelbrechung liefert bei Weglassung eines Proportionalitätsfaktors einen Anteil:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \frac{\omega l}{2c} (n_- - n_+) \cdot e^{-\frac{\omega l}{c}(n_+ k_+ + n_- k_-)} d\mu.$$

Nach Einsetzen der ersten Glieder der Entwicklung (Ia) und (Ib) entsteht daraus

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \frac{l \varrho \mu_0}{4 c \mu^2} e^{-\frac{l \varrho \omega'}{4 c \mu^2}} d\mu$$

$$x^2 = \frac{l \varrho \omega'}{4 c \mu^2}$$

$$= \sqrt{\frac{l \varrho \omega'}{c}} \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} \sin^2 \left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right) x^2 \cdot e^{-x^2} d x.$$

$$f(a) = \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} \cdot \sin^2 \left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right) x^2 e^{-x^2} d x.$$

$$J = \sqrt{\frac{l \varrho \omega'}{c}} f(a), \qquad a = \frac{\mu_0}{\omega'}. \tag{B}$$

Der Anteil des Dichroismus ist

$$J' = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(l^{-\frac{\omega l}{c} n_- k_-} - l^{-\frac{\omega l}{c} n_+ k_+}\right)^2 d\mu$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} l^{-\frac{2\omega l}{c} n_- k_-} \left[1 - l^{-\frac{\omega l}{c}(n_+ k_+ - n_- k_-)}\right]^2 d\mu.$$

Nach obiger Bemerkung verschwindet der erste Faktor im Integranden in einem Frequenzbereich, der sich von $\mu = 0$ bis $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ erstreckt. Zur Abschätzung des zweiten Faktors verwenden wir die beiden ersten Glieder der Formel (IIa)

$$\frac{\omega l}{c} (n_+ k_+ - n_- k_-) = \frac{l \varrho \omega' \mu_0}{2 c \mu^3}.$$

Mit Benutzung der früher bereits eingeführten Variablen x entsteht

$$J' = \sqrt{\frac{l \varrho \omega'}{c}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} \cdot e^{-x^2} \left[1 - e^{-4\sqrt{\frac{c}{l \varrho \omega'}} \cdot \mu_0 \cdot x^3}\right]^2 d x.$$

Eine Abschätzung des Klammerausdrucks liefert ungünstigenfalls bei fehlender Druckverbreiterung, niederer Dampfdichte und 80 Gauß Feldstärke den Wert 0,04. Da $\int_0^\infty \frac{1}{x^2} l^{-x^2} dx = \frac{4}{3}\sqrt{\pi}$, wird

$$J' < \sqrt{\frac{l \varrho \omega'}{c}} \cdot 0{,}093. \qquad \text{(C)}$$

Der dichroitische Anteil steht also zum Anteil der Doppelberechnung im Verhältnis:

$$\frac{J}{J'} > \frac{f(a)}{0{,}093}. \qquad \text{(D)}$$

Durch den Einfluß des Doppeleffekts (vgl. unten) ist eine untere Grenze für die bei der Auswertung brauchbaren Werte von $f(a)$ festgelegt: $f(a) > 6$, d. h. der dichroitische Anteil liefert höchstens 1,5 % additiv zur Intensität des Righieffektes. Da für die Auswertung des Beobachtungsmaterials nur Intensitätsverhältnisse in Betracht kommen, wird sein Einfluß weiter vermindert und verschwindet in den Beobachtungsfehlern. Wir leiten daraus die Berechtigung ab, im folgenden nur den Anteil der zirkularen Doppelbrechung und die in Formel (B) abgeleitete Gesetzmäßigkeit, die den Righieffekt mit Feldstärke, Dampfdichte und Dämpfungskonstante verbindet, als Grundlage weiterer Überlegungen zu benutzen.

Zwei Punkte bedürfen noch besonderer Erwähnung. Der erste berührt den Einfluß des Dopplereffekts auf den Absorptionskoeffizienten nk. Die obigen Rechnungen sind unter der Annahme durchgeführt, daß nk die durch die Drudesche Dispersionstheorie geforderte Frequenzabhängigkeit besitzt. Ein näheres Zusehen zeigt die Berechtigung dieser Annahme in dem Frequenzbereich, der einen Beitrag zum Righieffekt liefert, also am äußersten Rande der Absorptionslinie. Unter Berücksichtigung von Dopplereffekt und Dämpfung ist in erlaubter Annäherung der Absorptionskoeffizient durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$nk = \frac{\varrho \omega'}{8 \omega_0 \mu^2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\gamma^2}{\mu^2}\right)^*. \qquad \text{(E)}$$

* Dieser Ausdruck wurde aus einem Ansatz von Mandersloot (Jahr. d. Rad. u. Elektr. **13**, 1, 1916) unter Berücksichtigung meiner Versuchsbedingungen abgeleitet (W. Sch. l. c.). Weitergehenden Ansprüchen genügt dieser formale Ansatz jedoch nicht und ist zu ersetzen durch einen Ausdruck, der von W. Voigt aus den Dispersionsgleichungen unter Berücksichtigung von Dämpfung und Dopplereffekt abgeleitet wurde und wie R. Minkowski gezeigt hat, zu der gleichen Beziehung (E) führt.

In dieser Formel gibt $\frac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2}$ den Einfluß des Dopplereffekts an. $\gamma = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ besitzt für Na bei 300° C den Wert $6{,}4 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ und ändert sich nur mit $\sqrt{T}$. Die untere Grenze von μ ist durch die „Breite" der Absorptionslinie gegeben, wobei für den Augenblick unter „Breite" das Gebiet vollkommener Absorption verstanden ist. Damit wird der Maximalwert des Korrektionsgliedes $\frac{3}{2}\frac{\gamma^2}{\mu^2}$ der Größe ϱ umgekehrt proportional, d. h. sein Einfluß wächst bei niederen Dampfdichten. Der Hauptanteil der zirkularen Doppelbrechung liegt aber weiter außerhalb der Absorptionslinie, d. h. bei größeren Werten von μ, und die Berücksichtigung der Dopplereffektkorrektion in der graphischen Auswertung des Integrals (C) macht sich nur für schwache Magnetfelder bemerkbar; selbst bei niederer Dampfdichte ist ihr Einfluß schon von 40 Gauß Feldstärke an unmerklich. Wir sind also berechtigt, den Einfluß des Dopplereffekts für unsere Versuche zu vernachlässigen. Der zweite Punkt bezieht sich darauf, daß der untersuchte Natriumdampf ein Dublett absorbiert und weiterhin, daß dieses Dublett im Magnetfeld anomal aufspaltet. Daraus erwächst für die in ein Quartett aufgespaltene D_2-Linie eine Schwierigkeit in der Berechnung des Drehwinkels der Polarisationsebene, die jedoch leicht überwunden werden kann. Man hat sich nur daran zu erinnern, daß in der Drudeschen Dispersionstheorie bei Anwesenheit mehrerer Absorptionslinien der Brechungsexponent additiv aus den Anteilen hervorgeht, die die einzelnen Absorptionslinien liefern[1]. Die Lage der Absorptionslinien ist durch die anomale Zeemanaufspaltung $\mu_0 \cdot p_i$ gegeben und die zugehörigen Größen $\varrho_i = \varrho \cdot r_i$ verhalten sich wie die relativen Intensitäten r_i der $2i$ Zeemankomponenten. Wir erhalten somit bei erlaubter Vernachlässigung der Dämpfung $n_\pm = 1 - \frac{1}{4\omega_0}\sum_i \frac{\varrho_i}{\mu \mp \mu_0 \cdot p_i}$ und an Stelle von Gleichung (1) tritt

$$\varphi = \frac{\omega l}{2c} \cdot \frac{1}{4\omega_0}\left(\sum_i \frac{\varrho_i}{\mu + \mu_0 p_i} - \sum_i \frac{\varrho_i}{\mu - \mu_0 p_i}\right),$$

wie oben begründet, ist $\mu > \mu_0 \cdot p_i$, also

$$\varphi = \frac{l\,\varrho\,\mu_0}{4c\,\mu^2}\sum_i r_i p_i. \qquad (1')$$

[1] Wie sich nachträglich herausstellte, ist dieses Verfahren, das die komplizierten Voigt-Hansenschen Formeln für den anomalen Zeemaneffekt vermeidet, bereits kurz zuvor von W. Kuhn in einer Arbeit in den Ber. d. kgl. dän. Ges. d. Wiss. 1926 benutzt und auf die Annehmlichkeit seiner Verwendung hingewiesen worden.

Formel (1') unterscheidet sich nur durch den Faktor $\sum_i r_i p_i$ von der einfachen für normalen Zeemaneffekt gültigen Formel (1). Die Zeemanaufspaltung der D-Linien in schwachen Magnetfeldern ist $(p_i)_{D_1} = \frac{4}{3}$ und $(p_i)_{D_2} = \frac{3}{3}$ bzw. $\frac{5}{3}$, die relativen Intensitäten entnehmen wir den bekannten Intensitätsregeln: $(r_i)_{D_1} = 1$ und $(r_i)_{D_2} = \frac{3}{4}$ bzw. $\frac{1}{4}$. Mit diesen Daten ergibt sich leicht $\left(\sum_i r_i p_i\right)_{D_1} = \frac{4}{3}$ und $\left(\sum_i r_i p_i\right)_{D_2} = \frac{7}{6}$. Die den beiden D-Linien zugeordneten f-Werte sind $f_{D_1} = \frac{1}{3}$ und $f_{D_2} = \frac{2}{3}$, wie zuletzt von Minkowski[1] mit großer Genauigkeit bestimmt worden ist. Mit diesen Zahlenwerten gehen wir in Formel (B) ein und erhalten

$$J_{D_1} = \sqrt{\frac{l\varrho\omega'}{c}} \cdot \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot f\left(\frac{4}{3}a\right),$$

$$J_{D_2} = \sqrt{\frac{l\varrho\omega'}{c}} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} f\left(\frac{7}{6}a\right).$$

Die beobachtete Gesamtintensität des Righieffekts ist, solange der Bereich des Righieffektes klein ist gegen den Abstand der D-Linien, proportional der Summe

$$J = J_{D_1} + J_{D_2}$$

$$= \sqrt{\frac{l\varrho\omega'}{c}} \left\{\sqrt{\frac{1}{3}} f\left(\frac{4}{3}a\right) + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot f\left(\frac{7}{6}a\right)\right\} = \sqrt{\frac{l\varrho\omega'}{c}} \cdot F(a). \quad \text{(F)}$$

Dies ist die endgültige Formel, die zur Auswertung unserer Beobachtungsergebnisse herangezogen werden kann, wenn die Funktionen $f(\alpha a)$ bekannt sind. Nach (B) ist

$$f(a) = \int_0^\infty \frac{1}{x^3} \sin^2 a x^2 \cdot e^{-x^2} dx.$$

Die direkte Ausführung der Integration ist mir nicht gelungen. Dagegen ist es wohl möglich,

$$f'(a) = \int_0^\infty e^{-x^2} \cdot \sin 2 a x^2 \, dx$$

[1] R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1922.

numerisch zu berechnen und durch nachherige Integration dieser Funktion nach a zu der gesuchten Funktion $f(a)$ zu gelangen. Zunächst ist

$$f'(a) = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}\,\frac{1}{i}\left\{\sqrt{\frac{1}{1-2ai}} - \sqrt{\frac{1}{1+2ai}}\right\} \qquad (\alpha)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\sqrt{\frac{\sqrt{1+4a^2}-1}{1+4a^2}}$$

und weiterhin

$$f(a) = \int_0^a f'(a)\,da = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left\{\left[\sqrt{1-2ai}\right]_0^a + \left[\sqrt{1+2ai}\right]_0^a\right\},$$

$$f(a) = \frac{\sqrt{2\pi}}{4}\left\{\sqrt{1+\sqrt{1+4a^2}} - \sqrt{2}\right\}. \qquad (\beta)$$

Aus der Funktion $f(a)$ ist unschwer $F(a)$ für Formel (F) zusammenzusetzen. Diese Funktion ist in Fig. 9 graphisch dargestellt. Damit ist auch nach Formel (F) der zu erwartende gesetzmäßige Zusammenhang, der die Intensität J des Righieffekts mit Dampfdichte, Halbwertsbreite und Feldstärke verbindet, festgelegt. Im einzelnen lassen sich drei Gesetzmäßigkeiten herausstellen, die im folgenden Abschnitt zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden sollen.

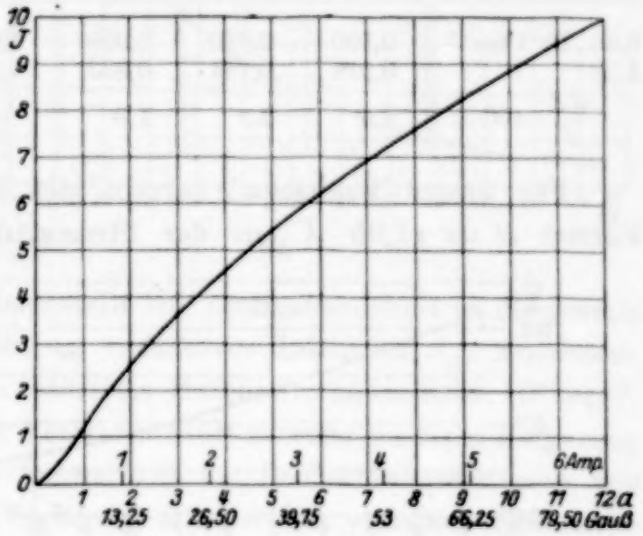


Fig. 9.

1. Besonders einfach ist die Proportionalität der Intensität mit der Quadratwurzel aus der Dampfdichte bei konstantem Felde und konstanter Halbwertsbreite.

2. Die Abhängigkeit der Intensität von der Feldstärke bei konstantem ρ und ω' ist durch die Beziehung $a = \frac{\mu_0}{\omega'}$ in der Darstellung von $F(a)$ in Fig. 9 enthalten. Durch diese Beziehung ist bei gegebenem ω' jedem μ_0, d. h. jeder Feldstärke ein bestimmtes a zugeordnet und dadurch die Feldabhängigkeit festgelegt. Die auf der Abszisse der Fig. 9 eingetragenen Feldstärken bzw. Stromstärken sind unter der Annahme be-

rechnet, daß $\omega_0' = 0{,}64 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$, daraus ergibt sich $a = \frac{\mu_0}{\omega_0'} = 1{,}66$ pro Ampere[1]. Wegen der Nichtlinearität der Funktion $F(a)$ hängt diese Gesetzmäßigkeit jedoch von der Größe der Halbwertsbreite ω' ab und eröffnet eine Möglichkeit, aus der gemessenen Feldabhängigkeit die Größe von ω' unabhängig von der konstant gehaltenen Größe ϱ absolut zu bestimmen, wenn die Aufspaltung μ_0 als bekannt vorausgesetzt werden darf. Zu diesem Zwecke ist es erforderlich, die Intensität in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite zu berechnen und mit den Beobachtungen zu vergleichen. Tabelle 1 enthält für zwei Halbwertsbreiten — die klassische Halbwertsbreite $\omega_0' = 0{,}64 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ und den doppelten Wert — die Intensitäten bei verschiedenen Magnetfeldern, deren Größe durch die erzeugenden Stromstärken angegeben ist.

Tabelle 1.

Ampere	2	3	3,5	4	4,5	5	6
$0{,}64 \cdot 10^{+8}\,\mathrm{sec}^{-1}$	0,590	0,810	0,908	1,00	1,086	1,168	1,321
1,28	0,534	0,783	0,893	1,00	1,099	1,191	1,374
$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100$	9,5	3,3	1,7	—	1,2	2,1	4,0

Für unsere Magnetspule ergibt sich die Feldstärke H nach der Formel $H = 11{,}95 \cdot J$ aus der Stromstärke J. Die Intensität bei

Fig. 10.

4 Ampere ist willkürlich gleich 1 gesetzt. In Fig. 10 sind für einen größeren Halbwertsbreitenbereich die Verhältnisse der Intensitäten für 3 und 4 Ampere Magnetfeldstrom durch eine Kurve dargestellt.

Die letzte Zeile enthält den prozentualen Unterschied der Intensitäten. Wegen der geringen Krümmung der Kurve $F(a)$ sind diese Differenzen nur sehr klein, zumal die Grenzstromstärken 2 und 5 Ampere schon über den Geltungsbereich der Theorie hinausgreifen. Dieses Aus-

[1] Durch ein Versehen sind die einander zugeordneten Feldstärken und Stromstärken auf der Abszisse der Fig. 9 nicht richtig eingetragen worden: 13,25 Gauß entspricht nicht 1 Amp., sondern 1,11 Amp.

wertungsverfahren erfordert daher von der Beobachtung eine für photometrische Messungen sehr große Genauigkeit, die seiner allgemeinen Anwendbarkeit eine Grenze setzt.

3. Aus Formel (F) läßt sich eine weitere Gesetzmäßigkeit ableiten, die geeignet ist, relative Halbwertsbreiten bequem zu bestimmen. Die Halbwertsbreite ω' geht in doppelter Weise in diese Formel ein. Durch die Beziehung $a = \frac{\mu_0}{\omega'}$ ist bei konstant gehaltenem μ_0 jedem Werte von ω' ein bestimmter Wert von a und damit nach Formel (F) eine mit wachsendem ω' abnehmende Intensität J zugeordnet. Diese Abnahme wird teilweise kompensiert durch die Proportionalität der Intensität mit $\sqrt{\omega'}$. Durch die doppelte Abhängigkeit resultiert — für jede Feldstärke eine andere — Intensitätsabnahme mit wachsendem ω', die in Fig. 11 für eine bestimmte Feldstärke bzw. 4 Ampere Magnetfeldstrom dargestellt ist. Ordinateneinheit ist die jeweils bei fehlender Druckverbreiterung vorhandene Intensität J_0, Abszisseneinheit ist wie in Fig. 10 die natürliche Halbbreite $\omega_0' = 0{,}64 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$

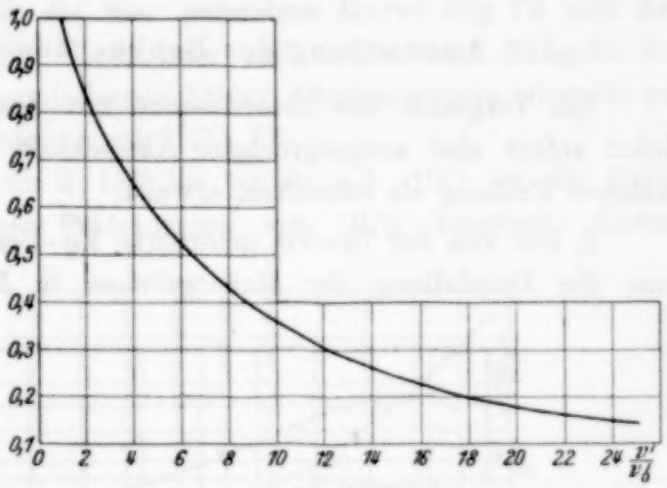


Fig. 11.

4. Der Vergleich beider Verfahren führt zu einer weiteren Folgerung aus der Theorie, die für die Auswertung des Beobachtungsmaterials von Bedeutung ist. Das erste Verfahren arbeitet bei variabler Feldstärke und die Änderung der Intensität $\frac{dJ}{d\mu_0} = \frac{1}{\sqrt{\omega'}} \cdot f'\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right)$ enthält ω' als Parameter. Im zweiten Verfahren wird die Halbwertsbreite durch zugesetzte Fremdgase bei konstanter Feldstärke variiert, und zwar ist

$$\frac{dJ}{d\omega'} = \frac{1}{\sqrt{\omega'}}\left[f\left(\frac{\mu^0}{\omega'}\right) - \frac{\mu_0}{\omega'} f'\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right)\right]$$

ebenfalls mit ω' als Parameter. Nach den Formeln (α) und (β) auf S. 47 läßt sich leicht ausrechnen, daß $\frac{\mu_0}{\omega'} f'\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right) \ll f\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right)$, so daß

$$\frac{dJ}{d\omega'} \approx \frac{1}{\sqrt{\omega'}} f\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right).$$

$\frac{dJ}{d\omega'}$ ist somit wesentlich durch die Gesamtintenstät $f\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right)$ gegeben im Gegensatz zu dem Ausdruck $\frac{dJ}{d\mu_0}$, der der Intensitätsänderung $f'\left(\frac{\mu_0}{\omega'}\right)$ proportional ist. Daraus folgt, daß dieses Verfahren in höherem Maße von der vorausgesetzten Linienform abhängt als das andere. Die Kombination beider Verfahren zur Auswertung des Beobachtungsmaterials bietet eine Möglichkeit zu entscheiden, ob die vorausgesetzte Linienform vorhanden ist.

Auswertung des Beobachtungsmaterials.

Ein Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Kurven lehrt sofort eine ausgesprochene Ähnlichkeit beider, die sich auch bei näherer Prüfung als zutreffend erweist.

1. Die von der Theorie geforderte $\sqrt{\varrho}$-Beziehung hatten wir bereits aus der Darstellung der Meßergebnisse in Fig. 2 für einen gewissen

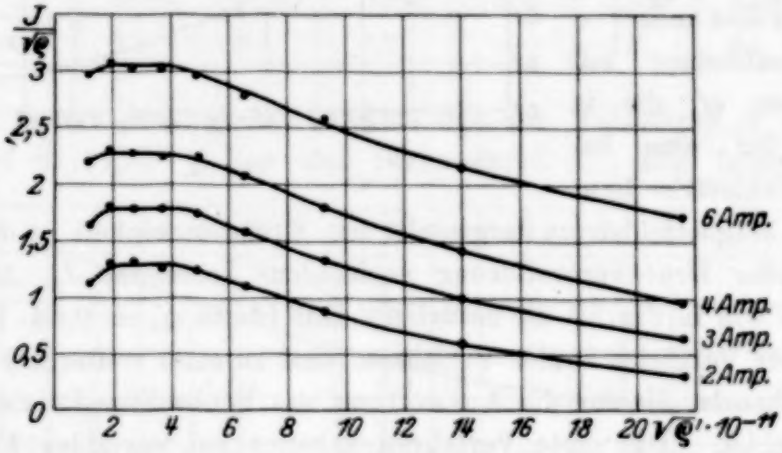


Fig. 12.

Dampfdichtebereich gefolgert und sehen diese nunmehr theoretisch begründet. Die experimentelle Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeit geht deutlicher aus der Fig. 12 hervor, in der die Größe $\frac{J}{\sqrt{\varrho}}$ als Funktion von $\sqrt{\varrho}$ nach einer willkürlich herausgegriffenen Versuchsreihe aufgetragen ist. In dem Intervall $\sqrt{\varrho} = 2 \cdot 10^{11}$ bis $\sqrt{\varrho} = 4{,}5 \cdot 10^{11}$ (Sättigungstemperatur des Na-Dampfes 225 bis 265° C) ist $\sqrt{\varrho}$-Proportionalität bis auf einen an der Grenze der Meßfehler liegenden Gang von 5 bis 10% genügend erfüllt. Außerhalb dieses Bereiches treten systematische Abweichungen ein, die unterhalb $\sqrt{\varrho} = 2 \cdot 10^{11}$ auf einen Einfluß des

Dopplereffekts zurückgeführt werden können. Für die Abweichung von der Proportionalität oberhalb $\sqrt{\varrho} = 4{,}5 \cdot 10^{11}$ muß eine andere Ursache gefunden werden. Es liegt die Vermutung nahe und sie wurde früher von uns ausgesprochen und durch Versuche belegt, daß Dampfdichteerhöhung über eine gewisse Grenze hinaus wie der Zusatz fremder Gase die Dämpfung vergrößert. Einer Zunahme der Dämpfung entspricht aber gerade die mit wachsender Dampfdichte beobachtete Abnahme der auf eine Einheitsdichte reduzierten Intensität des Righieffekts. Ebenso wie bei der Abnahme der Intensität durch zugesetzte Fremdgase (vgl. unten Nr. 3, S. 53) bringen wir die hier gefundene Kurve Fig. 12 mit der theoretischen in Fig. 11 in Verbindung und ordnen nach Maßgabe der prozentualen Intensitätsverminderung beider Abszissenwerte einander zu. Das Ergebnis dieser Zuordnung zeigt Fig. 13.

In dem Bereich $\sqrt{\varrho} = 2 \cdot 10^{11}$ bis $\sqrt{\varrho} = 4{,}5 \cdot 10^{11}$ ist die Halbwertsbreite innerhalb einer Fehlergrenze von 10 % konstant. Unter-

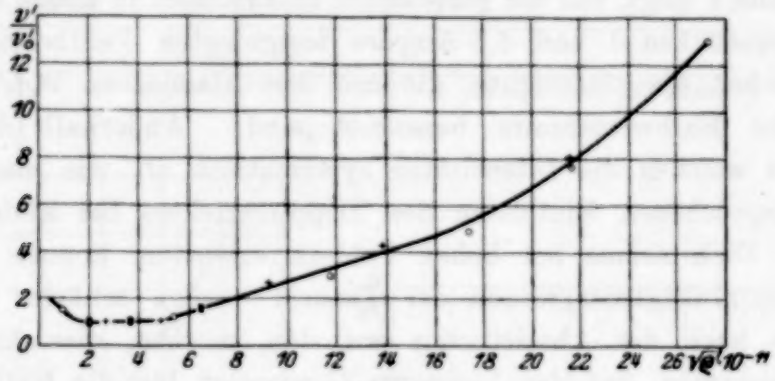


Fig. 13.

halb $\sqrt{\varrho} = 2 \cdot 10^{11}$ steigt die Halbwertsbreite scheinbar an, die wahre Ursache ist jedoch der Einfluß des Dopplereffekts auf die Intensität. Oberhalb $\sqrt{\varrho} = 4{,}5 \cdot 10^{11}$ setzt verhältnismäßig scharf ein linearer Anstieg der Halbwertsbreite mit $\sqrt{\varrho}$ bis zum Fünffachen des ursprünglichen Betrages ein, weiter oberhalb (etwa von $\sqrt{\varrho} = 18 \cdot 10^{11}$ an) erfolgt ein beschleunigtes Anwachsen. Den unteren Grenzwert der Halbwertsbreite, der bis auf einen nicht mehr mit Sicherheit erkennbaren Gang in dem durch die Sättigungstemperaturen $t = 225^0$ und 265^0 C gegebenen Dampfdruckinterwall des Na $p = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$ mm und $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ mm erreicht wird, sprechen wir als natürliche Halbwertsbreite der unbeeinflußten Absorptionslinie an.

2. Zur quantitativen Prüfung und absoluten Bestimmung der natürlichen Halbwertsbreite sind die Mittelwerte der gemessenen relativen

Intensitäten in Tabelle 2 zusammengestellt. Besonders sorgfältig und zweckentsprechend sind die Beobachtungsdaten bei 230 und 245° gewonnen worden.

Tabelle 2.

Ampere	$t = 253°$ C			$t = 230$ und $245°$ C		
	N	J	E %	N	J	E %
6	17	1,35	0,9	—	—	—
5	—	—	—	8	$1{,}18_2$	0,4
4,5	—	—	—	6	$1{,}08_8$	0,6
4	17	1,00	—	8	1,00	—
3,5	—	—	—	8	$0{,}90_9$	0,5
3	12	$0{,}80_2$	1,1	6	$0{,}80_7$	0,8
2	7	$0{,}55_6$	2,0	—	—	—

N = Anzahl der Beobachtungen, J = Intensitäten, E = mittlerer prozentualer Fehler des Mittelwertes.

Ein Vergleich der Zahlenwerte dieser Tabelle mit den theoretischen der Tabelle 1 zeigt, daß die gemessenen Intensitäten in einem engen, durch die Stromstärken 3 und 4,5 Ampere festgelegten Feldbereich mit den theoretischen übereinstimmen, die mit dem klassischen Wert ω_0' für die natürliche Halbwertsbreite berechnet sind. Außerhalb dieses Feldbereiches weichen die Intensitäten systematisch ab, wie man nach den oben besprochenen Einflüssen des Dopplereffektes bei kleinen Feldern und des Dichroismus bei hohen Feldern erwarten konnte. Die dort gegebenen Gültigkeitsgrenzen der Theorie werden schärfer eingehalten, als man nach der Abschätzung erwarten möchte; dies hängt jedoch damit zusammen, daß der konstante Grenzwert für die Halbwertsbreite erst bei der niedersten Dampfdichte erreicht wird, die für die Abschätzung herangezogen wurde. Die angegebenen Fehler (E) geben ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen, die von zwei Beobachtern mit mehrfach umgebauter Versuchsanordnung ausgeführt worden sind. Ihre Größe ist wesentlich durch die Photometriergenauigkeit gegeben, die zum großen Teile durch nicht vollkommen gleichmäßig helle Gesichtsfeldhälften bei der Bestimmung der Nullpunktsintensität (vgl. S. 36), zum anderen Teile durch geringe Intensitäten beeinträchtigt war. Aus diesen Gründen war es nicht möglich, die Fehlergrenze für die Beobachtung weiter herunterzudrücken, so daß der absolute Grenzwert der Halbwertsbreite mit der großen Fehlergrenze von etwa 25 % angegeben werden muß. Dieser Übelstand ist, wie bereits im theoretischen Teil bemerkt wurde, dadurch bedingt, daß nach Ausweis der Tabelle 1 bereits wenige Prozente Unterschied in den relativen Inten-

sitäten genügen, um den Wert der Halbwertsbreite um 100 % zu verändern.

3. Wir gehen dazu über, die gemessene Intensitätsabhängigkeit des Righieffektes von dem Druck zugesetzter Fremdgase (Fig. 4ff.) mit der

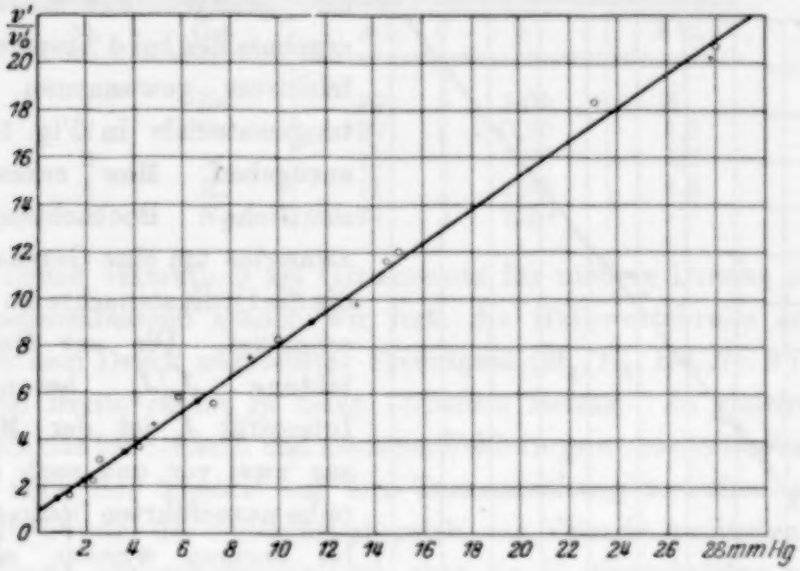


Fig. 14. Neon.

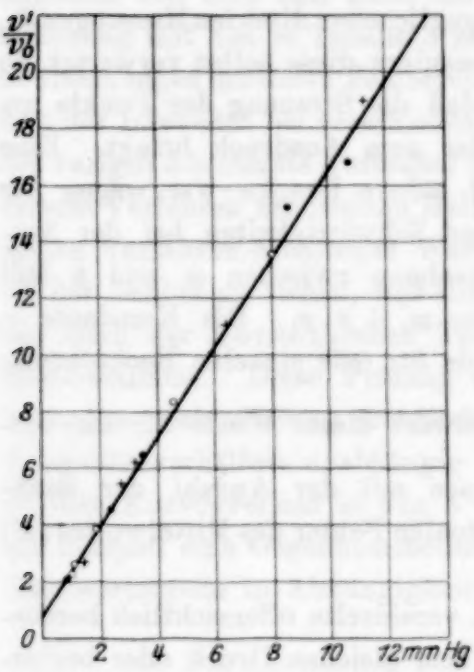


Fig. 15. Wasserstoff.

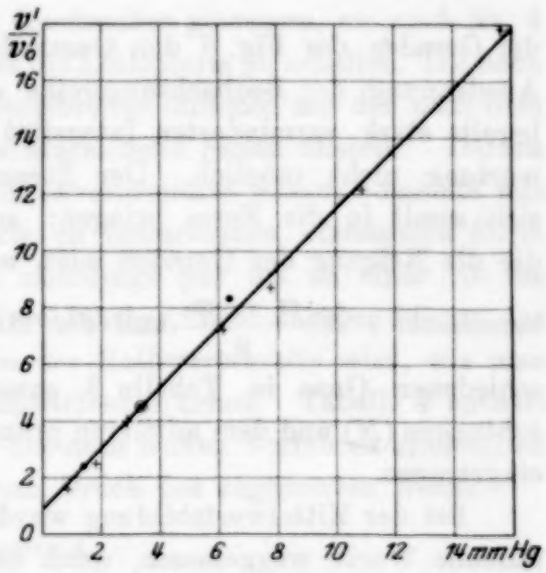


Fig. 16. Helium.

theoretischen Abhängigkeit von der Halbwertsbreite (Fig. 11) zu vergleichen und nach Maßgabe des prozentualen Intensitätsabfalls eine Zuordnung zwischen den Abszissenwerten beider Figuren vorzunehmen. Für

die Auswertung standen im allgemeinen zwei bis vier bei verschiedenen Feldstärken durchgeführte Beobachtungsreihen zur Verfügung. Da jedoch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nach Nr. 2 dieses Abschnitts nur für einen mittleren Feldbereich vorhanden ist, möge es hier genügen, das Auswertungsergebnis des bei 4 Ampere Magnetfeldstrom gewonnenen Beobachtungsmaterials in Fig. 14 bis 17 anzugeben. Man erkennt, daß sämtliche Beobachtungspunkte zwanglos um eine Gerade streuen, die die Ordinatenachse im Punkte 1 schneidet. Die zur Quotientenbildung J_p/J_0 herangezogene Intensität J_0 ist der Mittelwert aus zwei vor und nach der Meßreihe ausgeführten Beobachtungen. Im übrigen wurden nicht die durch die Kurven in Fig. 4 ausgeglichenen direkten Messungen J_p, sondern diese selbst verwertet, so daß die Streuung der Punkte um die Geraden der Fig. 8 den Gesamtfehler zum Ausdruck bringt. Eine Ausdehnung der Beobachtungsreihe auf höhere Drucke war wegen der bereits stark verminderten Intensität und Schwierigkeiten bei der Auswertung nicht möglich. Der Zusammenhang zwischen ω' und p läßt sich somit in die Form bringen: $\omega' = \omega_0' + c \cdot p$. Die Konstante c, die die Neigung der Geraden mißt, wurde für jede einzelne Beobachtung berechnet: $c = \dfrac{\omega' - \omega_0'}{p}$ und der Mittelwert dieser Werte für die verschiedenen Gase in Tabelle 3 zusammen mit der Anzahl der Beobachtungen (N) und dem mittleren prozentualen Fehler des Mittelwertes (E) eingetragen.

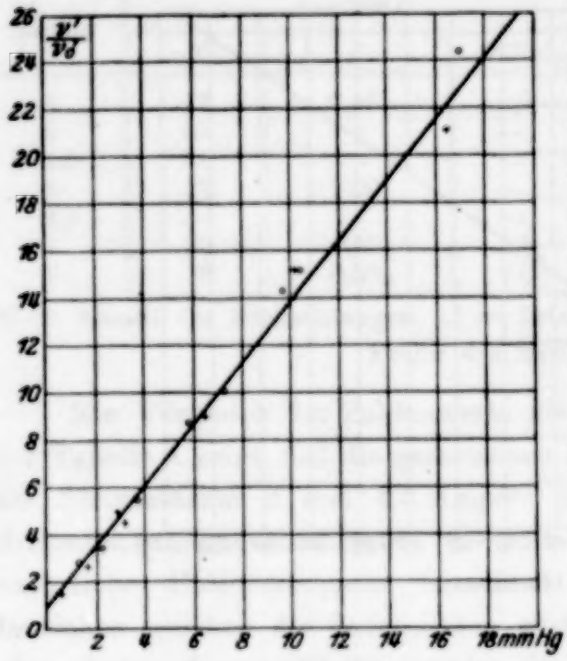


Fig. 17. Argon.

Bei der Mittelwertsbildung wurden vereinzelte offensichtlich herausfallende Werte weggelassen, wenn bei dem gleichen Druck oder beiderseits benachbarten Drucken innerhalb der für Einzelbeobachtung zulässigen Fehlergrenze mit dem Mittelwert übereinstimmende c-Werte vorhanden waren. Die angegebenen Fehler geben ein Maß für die Konstanz der c-Werte, ihre Größen entsprechen der Reproduzierbarkeit der

Messungen, so daß die Eigenschaft der Größe c als Konstante sichergestellt ist. Orientierende Messungen bei höheren Drucken führten zu anwachsenden c-Werten, so daß die lineare Zunahme der Halbwertsbreite

Tabelle 3.

Nr.	Gas	N	c	E %
1	He	10	1,05	2
2	Ne	20	0,70	1,5
3	A	18	1,30	1,3
4	H_2	11	1,55	1,5
5	N_2	27	1,20	—

mit dem Druck vermutlich als Grenzgesetz für niedere Drucke anzusehen ist. Zusammenfassend stellen wir fest: die Halbwertsbreite ω' wächst linear mit dem Druck zugesetzter Fremdgase (H_2, N_2, He, Ne, A) von der natürlichen Breite ω_0' bis zu deren 15fachen Betrag. In gleicher Weise wurde auch das bei höheren und niederen Feldern gewonnene Beobachtungsmaterial nach der Theorie auf den Zusammenhang zwischen ω' und p untersucht, obwohl der Gültigkeitsbereich der Theorie wenigstens für die unverbreiterte Absorptionslinie (vgl. oben Nr. 2) überschritten war. Das Ergebnis war eine sehr gute, der Erwartung gemäß qualitative Übereinstimmung mit den in Tabelle 3 niedergelegten Daten. Es wurde sodann in einem engen mittleren Feldbereich bei 3 und 4 Ampere die Feldabhängigkeit der Intensität bei verschiedenen Gasdrucken gemessen, um nach Nr. 4 des vorigen Abschnitts Aufschluß über die Linienform zu erhalten. Die nach diesem Verfahren ermittelten Halbwertsbreiten stimmen mit den nach dem ersten Verfahren erhaltenen Werten hinreichend genau überein. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die druckverbreiterte Absorptionslinie mit der nach der Lorentzschen Theorie zu erwartenden klassischen Form übereinstimmt. Diese Prüfung ist allerdings nur bis zu einer 10- bis 12fachen Verbreiterung praktisch durchführbar, weil darüber hinaus das Intensitätsverhältnis unabhängig von der Halbwertsbreite wird, wie man an dem Kurvenverlauf in Fig. 6 unmittelbar erkennt. Tabelle 4 enthält als Beispiel eine Gegenüberstellung der nach beiden Verfahren ermittelten Halbwertsbreite in Abhängigkeit vom Druck des zugesetzten Neons.

Tabelle 4.

Ne: p mm Hg	0,67	1,91	3,60	6,6	11,4
ω'/ω_0' I . . .	1,5	2,4	3,5	5,7	8,7
ω'/ω_0' II . .	1,6	2,8	3,6	5,7	8,2

Bei Argon ist die Übereinstimmung ebenso gut; bei Helium und Wasserstoff sind größere Abweichungen vorhanden, doch lassen sich diese noch auf Beobachtungsfehler zurückführen. Wie bereits im theoretischen Teile bemerkt wurde, erfordert das Auswertungsverfahren eine für photometrische Messungen sehr große Genauigkeit, die unter unseren Versuchsbedingungen nur durch Häufung der Beobachtungen zu erzielen war. Wir haben vorerst davon Abstand genommen, diese zeitraubenden Messungen durchzuführen, weil die Folgerungen aus einem Integraleffekt über die Linienform immer nur von bedingtem Wert sein können und haben uns damit begnügt, die vorhandenen Beobachtungsreihen auf die Linienform hin auszuwerten. Um die Lorentzsche Theorie der Stoßverbreiterung auch quantitativ zu prüfen, setzten wir die beobachtete Verbreiterung mit der gaskinetischen Stoßzahl nach der Beziehung $\omega' = \omega_0' + 2z$ in Verbindung. Tabelle 5 enthält das entsprechende Zahlenmaterial.

Tabelle 5.

	Na	He	Ne	A	H_2	N_2
Molekulargewicht	23	4	20	40	2	28
Molekülradius . 10^8 cm	3,3	0,95	1,15	1,4	1,15	1,55
$p = 10$ mm $\Delta\omega' = n\omega_0' = 2z$.	—	6,0	3,75	3,6	9,0	4,0
$p = 10$ mm $\Delta\omega' = n\omega_0'$ . . .	—	10,5	7,0	13,0	15,5	11,5
Optische Stoßfaktoren	—	1,75	1,9	3,6	1,7	2,9

Die letzte Zeile enthält die Quotienten aus optischer und gaskinetischer Stoßzahl, die sogenannten „optischen Stoßfaktoren".

4. Wir kehren zu der Dampfdichteabhängigkeit des Righieffektes zurück und ergänzen die unter Nr. 1 gegebenen Ausführungen. Die bei 3 und 4 Amp. gemessenen Relativintensitäten J_3/J_4 wurden herangezogen, um die vorhandene Linienform zu prüfen. Ein Beispiel für das Ergebnis einer solchen Prüfung bringt Tabelle 6.

Tabelle 6.

$\sqrt{\varrho} \cdot 10^{-11}$	3,7	4,95	6,5	9,2	13,9	21,6
ω'/ω_0' I . .	1,2	1,1	1,5	2,5	4,2	8,0
ω'/ω_0' II . .	1,2	2,5	2,5	3,0	6,4	9,6

Diese und andere Beobachtungsreihen zeigen im Gegensatz zu dem bei Druckverbreiterung durch zugesetzte Fremdgase die gleichen Abweichungen, die darauf hindeuten, daß die vorausgesetzte Linienform bei

der Verbreiterung durch Dampfdichteerhöhung nicht mehr vorhanden ist. Ein Maß der Größe und die Art der Abweichung kann naturgemäß aus dem Integraleffekt nicht gegeben werden.

Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

I. Aus der Dampfdichteabhängigkeit der Intensität des Righieffekts geht hervor, daß die Halbwertsbreite der Absorptionslinie für Dampfdrucke des Na $p < 4 \cdot 10^{-3}$ mm einen konstanten Grenzwert erreicht (Fig. 12 und 13), den wir als natürliche Halbwertsbreite der unbeeinflußten Absorptionslinie ansehen. Aus der Feldabhängigkeit ergibt sich der absolute Wert dieser Grenze in Übereinstimmung mit dem klassischen Wert, doch tritt die Bedeutung dieses Befundes wegen der großen Fehlergrenze von 25 % hinter der der Erreichung eines konstanten Grenzwertes zurück.

R. Minkowski[1] hat den Versuch unternommen, aus dem Intensitätsverlauf der durch große Schichtdicke verbreiterten Absorptionslinie die Gültigkeit der klassischen Dispersionstheorie und die Größe der natürlichen Strahlungsdämpfungsbreite nachzuweisen. Bei der Durchführung seiner Methode zeigt sich jedoch, daß unterhalb $p < 4 \cdot 10^{-3}$ mm, wo die natürliche Strahlungsdämpfung nach unseren Versuchen ohne jede Störung vorhanden sein sollte, das endliche Auflösungsvermögen seiner spektroskopischen Anordnung eine Ausmessung der Linienform unmöglich macht. Durch Ausmessung der Gesamtabsorption gelingt es, diese Schwierigkeiten zu umgehen, doch weichen die daraus abgeleiteten ω_0'-Werte nicht unerheblich von dem klassischen Wert nach unten ab (Mittelwerte 0,59 und $0{,}56 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$). Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß den von Minkowski bei den niedersten Dampfdichten ermittelten Halbwertsbreiten ein größeres Gewicht zukommt, als bei der Mittelwertsbildung geschehen ist. Oberhalb 10^{-2} mm überschreiten die gemessenen ω_0'-Werte diesen Wert, ein Verhalten, das mit der auftretenden Kopplungsverbreiterung in Zusammenhang gebracht wird. In dem engen Zwischenbereich ergibt sich der klassische Wert, aber der Intensitätsverlauf der Absorptionslinie zeigt schon deutliche Anzeichen für das Vorhandensein des Kopplungseffektes, so daß auch hier bereits der gemessene ω_0'-Wert größer sein könnte als der tatsächlich vorhandenen Strahlungsdämpfung zukommt. Die experimentell bestimmte Strahlungsdämpfungskonstante stellt somit nur eine obere

[1] R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

Grenze dar, und ihre Unabhängigkeit vom Dampfdruck ist nicht erwiesen. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß diese Methode, wenn erst ihre noch vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten überwunden sind, zur absoluten Messung der natürlichen Breite besser geeignet ist, als unsere Methode, die unter dem Mangel leidet, daß die unvermeidlichen Beobachtungsfehler im Resultat allzu stark in Erscheinung treten. Im übrigen ist es durchaus verständlich, daß unsere Methode erst bei niederen Dampfdichten zu einem Grenzwert führt. Die Intensität der Absorptionslinie an den äußersten Linienrändern ändert zwar nur wenig an der Gesamtabsorption (bei Minkowskis Beobachtung), dagegen wird die Intensität des Righieffektes sehr wesentlich durch diese Randteile mitbestimmt. Wie aus der Arbeit von Minkowski hervorgeht, macht sich die gegenseitige Einwirkung der Na-Atome aufeinander gerade an den Rändern der Absorptionslinien besonders deutlich bemerkbar.

II. Unsere Erfahrung, daß Dampfdichteerhöhung in verstärktem Maße die gleiche Wirkung hat wie der Zusatz fremder Gase, wird durch die vorliegenden Messungen in vollem Umfang bestätigt und dahingehend erweitert, daß die Halbwertsbreite bei 265° C und $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm Dampfdruck beginnend, ungefähr proportional mit der Quadratwurzel aus der Dampfdichte anwächst, weiterhin wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Linienform von der klassischen Gestalt abweicht. Weil die Anwendbarkeit der Theorie auf das Beobachtungsmaterial an das Vorhandensein der vorausgesetzten Linienform gebunden ist, wird durch die Abweichung von dieser Form die Gültigkeit des Verbreiterungsgesetzes in Frage gestellt. Das Gesetz ist mit folgender Einschränkung zu formulieren: Wenn die vorausgesetzte Linienform vorhanden wäre, müßte die Halbwertsbreite mit der Quadratwurzel aus der Dampfdichte zunehmen, um die Intensitätsänderung des Righieffektes zu erklären. Sowohl das Verbreiterungsgesetz als auch die Linienform sprechen entschieden gegen eine Einordnung der Linienverbreiterung durch Einwirkung artgleicher Atome in die Lorentzsche Stoßtheorie, wie es in der Einleitung angedeutet worden ist. An dieser Stelle ist noch auf einen weiteren sehr wesentlichen Unterschied aufmerksam zu machen. Die Stoßverbreiterung durch Fremdgase erfolgt, soweit es die Genauigkeit der Messungen erkennen läßt, selbst bei kleinen Drucken dem Fremdgasdruck proportional, während die Verbreiterung durch Dampfdruck erst bei einem gewissen Mindestdampfdruck beginnt. Dieser Unterschied im Verbreiterungsgezetz verbunden mit der Abweichung von der Linienform, scheint nun sehr charakteristisch und trennt die ursächlichen Vorgänge als verschieden

voneinander ab. Über den Mechanismus der bei Dampfdichteerhöhung vorliegenden Wirkung artgleicher Atome aufeinander, hatten wir uns eine Vorstellung gebildet, die sich eng an das Analogon der auf Resonanz abgestimmten Stimmgabeln oder elektrischen Schwingungskreise anschließt[1]. Diese Vorstellung führt uns auch zum Verständnis des oben betonten Unterschiedes. Wenn auch das elektrische Wechselfeld, das die Atomoszillatoren umgibt, mit hoher Potenz der Entfernung abnimmt, so genügt doch bei der außerordentlich kleinen Dämpfung der Oszillatoren eine kleine Amplitude, um einen Oszillator mit Nachbaroszillatoren elektromagnetisch zu koppeln. Die auftretenden Kopplungsschwingungen geben zu Schwebungen Veranlassung, deren Frequenz (n) sich in bekannter Weise aus dem Kopplungsgrad k zu $n = k \cdot \omega_0$ berechnet. Es erscheint vernünftig anzunehmen, daß ein Einfluß der Kopplung artgleicher Atome erst dann an der Linienbreite erkannt werden kann, wenn mindestens eine Schwebung während der Abklingungszeit τ des Oszillators erfolgt, d. h. wenn $n > \frac{2\pi}{\tau}$. Eine Abschätzung der Größenverhältnisse bestätigt durchaus diese Annahme. Nach dieser Überlegung folgt die beobachtete Tatsache, daß die Linienbreite erst von einer gewissen Dampfdichte an zunimmt, zwangsläufig aus der Eigenart des Entstehungsmechanismus. Eine gewisse Schwierigkeit dieser Vorstellung kann jedoch nicht verschwiegen werden. Damit der betrachtete Kopplungsvorgang stattfindet, muß die Zeit der Wechselwirkung der Atome von der Größe der Abklingungszeit sein und diese Zeit steht niemals beim Vorbeifliegen eines Atoms mit thermischer Geschwindigkeit zur Verfügung. Nimmt man selbst den Radius des wirksamen Kraftfeldes mit 10^{-5} cm an, so ist die Verweilzeit im Kraftfeld eines Nachbaratoms bei einer thermischen Geschwindigkeit von 10^5 cm/sec von der Größe 10^{-10} sec. Man kann sich mit W. Lenz vorstellen, daß diese Zeit ausreicht, um einen Phasensprung in den Ablauf des Schwingungsvorgangs zu bringen und damit einen Stoß im erweiterten Sinne der Lorentzschen Stoßtheorie hervorzurufen; wie man sich aber unter diesen Umständen das Zustandekommen des Kopplungseffektes vorstellen

[1] W. Schütz (l. c. I). Kürzlich wurde ich auf eine Arbeit von B. Galitzin, Ann. d. Phys. **56**, 78, 1895, aufmerksam, in der bereits die Möglichkeit elektromagnetischer Kopplung der Atome als Ursache für die Verbreiterung und speziell der Asymmetrie von Spektrallinien diskutiert wird. Der von uns zuerst beobachtete und in seiner Bedeutung besonders wichtige Resonanzfall, findet sich jedoch nicht erörtert.

soll, bleibt ungewiß. Man kann lediglich aus dem experimentellen Befund schließen, daß eine gewisse Mindestdampfdichte erreicht sein muß, damit er an der Linienbreite erkannt werden kann.

Während und seit der Veröffentlichung der ersten ausführlichen Mitteilung unseres Beobachtungsmaterials über die Einwirkung artgleicher Atome aufeinander, sind einige Arbeiten erschienen, die das gleiche Problem zum Gegenstand haben oder wenigstens damit in Beziehung stehen. Von theoretischer Seite sind zwei Untersuchungen über diese Art der Verbreiterung von Spektrallinien angestellt worden, die sich allerdings auf den Fall beschränken, daß die natürliche Halbbreite gegenüber der Verbreiterung vernachlässigt werden kann; demzufolge ist nicht zu erwarten, daß die Theorien einen Aufschluß geben können über das hier beobachtete „Herauswachsen" der Linie aus ihrer natürlichen Breite. L. Mensing[1] betrachtet das Problem vom quantentheoretischen Standpunkt aus und kommt zu dem Ergebnis, daß die Halbbreite der Spektrallinien mit der Dichte proportional anwächst, über die Linienform werden keine allgemeinen Aussagen gemacht, doch wird in der Arbeit gezeigt, daß am Rande der Linie die gleiche Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten, wie bei Strahlungs- und Stoßdämpfung zu erwarten ist, und daß sich dort der Kopplungseffekt additiv überlagert. Diese Additivität kann jedoch (worauf mich Frl. Mensing aufmerksam machte) nur so lange erwartet werden, als die Kopplungsenergie klein bleibt gegenüber der mittleren thermischen Energie. Diese Bedingung $h\Delta\nu < \frac{1}{2}kT$ grenzt einen Frequenzbereich ab, der von dem beobachteten Righieffekt weit überschritten wird. Die gefundenen Abweichungen von der klassischen Linienform stehen somit nicht unbedingt mit dieser Theorie im Widerspruch. Auf Grund der in dieser Arbeit gegebenen Ansätze ist es möglich, den Kopplungskoeffizienten der Atome anzugeben und die Grenze für das Auftreten des Kopplungseffektes nach unserer obigen Überlegung festzulegen. Aus dem Ansatz für die Kopplungsenergie ergibt sich $k \approx \frac{\varepsilon^2}{\mu R^3 \omega^2}$, und nach der Bedingung $n = k\omega_0 > \frac{2\pi}{\tau}$ folgt daraus $R^3 < \frac{\varepsilon^2}{\mu\omega_0} \cdot \frac{\tau}{2\pi}$ und damit $R < 0{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm. Der mittlere Abstand nächstbenachbarter Atome beim Auftreten des Effektes ist bei unseren Versuchen $R = 0{,}55 \cdot N^{-1/3} = 1 \cdot 10^{-5}$ cm und steht in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Atomabstand. Holtsmark[2] hat das

[1] L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925.
[2] J. Holtsmark, ebenda S. 722, 1925.

Problem der Einwirkung artgleicher Atome auf die Breite von Spektrallinien als klassisches Kopplungsproblem für N Oszillatoren angefaßt. Seine Theorie führt zu einer durch ein Exponentialgesetz gegebenen Linienform, deren Breite mit der Quadratwurzel aus der Dampfdichte zunimmt. Formal stimmen unsere Versuchsergebnisse mit den Forderungen dieser Theorie überein. Es erscheint uns jedoch fraglich, ob ein Exponentialgesetz des Absorptionskoeffizienten am äußersten Rand der Absorptionslinie in dem zur Erklärung unserer Versuche erforderlichen Ausmaß die Intensität des Righieffektes beeinflussen kann. Als experimentelle Bestätigung für diese Theorie werden die bei hohem Fremdgasdruck ausgeführten Messungen Trumpys[1] an der Hg-Absorptionslinie 2537 herangezogen. Demgegenüber ist jedoch zu betonen, daß sich diese Messung auf die Überlagerung von Stoßdämpfung und Kopplungseffekt beziehen, also auf Verhältnisse, für die bisher keine Theorie aufgestellt ist. Bei welcher Dampfdichte des Hg die Linienbreite unabhängig von der Dampfdichte wird, läßt sich mit Berücksichtigung der längeren Lebensdauer $T_{\mathrm{Hg}\,^2p_2} = 1 \cdot 10^7$ sec nach obiger Überlegung abschätzen, es ergibt sich $R < 1 \cdot 10^{-5}$ cm. Diesen Grenzwert konnte Trumpy nicht erkennen, da seine Beobachtungen bei höheren Dampfdichten ausgeführt sind. Hasche, Polanyi und Vogt[2] bemerken auf Grund ihrer eigenen und anderer Erfahrung unter spezieller Bezugnahme auf die letzte Arbeit von Trumpy, daß die beobachtete Linienverbreiterung durch Dampfdichteerhöhung möglicherweise eng an den hohen Fremdgasdruck geknüpft sei. Den Verfassern ist offenbar entgangen, daß der Kopplungseffekt gerade bei niederen Dampfdichten unter Vermeidung jeden Fremdgasdruckes zuerst beobachtet wurde[3]. Doch lehrt unsere Erfahrung, daß ihre Versuche bei einer unter 250° liegenden Temperatur des Reaktionsrohres von einem solchen Effekt tatsächlich nicht berührt werden, es dürfte jedoch kaum auszuschließen sein, daß ihre nur vorläufig mitgeteilten Versuche bei 290° davon beeinflußt sind. Wenn die Verfasser auf Grund der Holtsmarkschen Theorie zu abnorm großen mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Linienbreiten kommen, so liegt das daran, daß die Theorie das Konstantwerden der Linienbreiten bei niederen Dampfdichten nicht wiedergibt, wie oben bereits bemerkt wurde. Die Beobachtungen von Hasche, Polanyi und Vogt stehen somit

[1] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 714, 1925; **40**, 594, 1926.

[2] R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ebenda **41**, 583, 1927.

[3] W. Gerlach und W. Schütz, Naturw. **11**, 637, 1923; W. Schütz (l. c. I).

durchaus nicht mit dem Vorhandensein eines Kopplungseffektes bei der Absorption reiner verdünnter Metalldämpfe im Widerspruch.

III. Die Untersuchung der Druckverbreiterung der *D*-Linien des Na-Dampfes in Absorption führt zu der Erkenntnis, daß die prüfbaren Forderungen der Lorentzschen Theorie weitgehend erfüllt sind und damit diese selbst bestätigt ist. Diese Bestätigung erstreckt sich auf die lineare Zunahme der Halbwertsbreite bis zum 15- bis 20fachen Betrag der natürlichen Breite, auf die Linienform und die absolute Größe der Verbreiterung.

Die bisher durchgeführten Versuche, das Gesetz der Druckverbreiterung von Absorptionslinien aufzufinden und mit bestehenden Theorien zu vergleichen, laufen in zwei Richtungen. In der zweiten steht die Frage, ob Proportionalität mit der Dichte oder mit der Stoßzahl zur Entscheidung. Für die Hg-Absorptionslinie 2537 ist eine solche Untersuchung von Orthmann[1] durchgeführt worden mit dem Ergebnis, daß in dem leider nur kleinen der Messung zugänglichen Intervall mit einiger Sicherheit die Stoßzahlproportionalität, damit also die Lorentzsche Stoßdämpfung vorhanden ist. Die erste wurde von Füchtbauer[2] eingeschlagen und geht dahin, mit optischen Analysatoren hohen Auflösungsvermögens Absorptionslinien bei Variation des Fremdgasdruckes zu untersuchen und die Halbwertsbreite zu messen. Die experimentelle und theoretische Durchführbarkeit dieser Methode erfordert hohe Fremdgasdrucke von einigen Atmosphären. Die Versuche an Cs- und vor allem an Hg-Dampf ergaben eine annähernde Dichteproportionalität, doch entziehen sie sich durch die gefundene unsymmetrische Gestalt der Absorptionslinien dem Geltungsbereich der Lorentzschen Theorie. Die auf Grund dieser Theorie aus den Messungen gezogenen Folgerungen über die optischen Stoßzahlen sind somit nur mit wesentlichen Einschränkungen gültig; dazu kommt ein weiteres. Trumpy[3] hat nachgewiesen, daß in dem von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[4] zufällig variierten Dampfdichteintervall die Verbreiterung infolge gegenseitiger Beeinflussung der Hg-Atome, die durch Fremdgasdruck erzielte Verbreiterung in hohem Maße mitbestimmt. Da bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit für jedes einzelne Gas die Dampfdichte mitvariiert wurde, kann die gefundene Gesetzmäßigkeit erheblich gefälscht sein. Eine Bezugnahme

[1] W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.
[2] Chr. Füchtbauer, ebenda **43**, 96, 1914 und folgende Arbeiten.
[3] B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1926.
[4] Chr. Füchtbauer, G. Joos und Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

auf gleiche Stoßzahl, die die Lorentzsche Theorie verlangt, würde im gleichen Sinne eine Abweichung der gefundenen Abhängigkeit zwischen Breite und Druck von der Linearität bedeuten. Die Messungen von Trumpy (l. c.) sind von dieser Fehlerquelle frei und zeigen — im Gegensatz zur Ansicht dieses Autors — in dem engen Druckintervall keine Druckproportionalität. Zeichnet man die Fig. 1 in der Arbeit von Trumpy in ein Koordinatennetz mit einer $\sqrt{N}$-Abszisse um, so bestätigt sich in der Geradlinigkeit der Kurven aufs beste die vermutete Proportionalität der Breite mit $\sqrt{N}$, doch gibt die nunmehr zwangsläufige Extrapolation auf die Dichte Null auch nicht annähernd eine Proportionalität mit dem Druck des Fremdgases. Die Drucke verhalten sich wie 1 : 2,5 : 3,6, die zugehörigen Halbwertsbreiten wie 1 : 1,65 : 2,7; auch hier wie bei Füchtbauer, Joos und Dinkelacker (l. c.) die gleiche Abweichung von der Linearität. Dabei erhebt sich die Frage, ob es überhaupt berechtigt ist, auf eine Dampfdichte Null zu extrapolieren. Unsere Versuche über die Verbreiterung durch Dampfdichteerhöhung zeigen gerade, daß dies nicht der Fall ist, indem nämlich der Einfluß der Dampfdichte erst von einer gewissen Grenze an bemerkbar wird. Es scheint möglich, durch Berücksichtigung dieser Erfahrung die Abweichung von der Druckproportionalität zu mildern, doch muß speziellen hier bereits in Angriff genommenen Versuchen über die Zusammenwirkung von Dampfdichte und Druckverbreiterung die Entscheidung vorbehalten bleiben. Außer dem oben erhobenen Einwand der Unsymmetrie der Absorptionslinien bei hohem Druck macht in beiden Arbeiten die fehlende Druckproportionalität den Zusammenhang mit der Lorentzschen Theorie äußerst hypothetisch.

Dagegen sprach noch ein weiterer Grund. Füchtbauer und Schell fanden, daß die *D*-Linien bei 174° C Sättigungstemperatur des Na-Dampfes durch N_2 von 1733 mm Druck 18 mal so stark verbreitert werden, als man nach der Zahl der gaskinetisch berechneten Zusammenstöße erwarten sollte. Mit den von uns vorausgesetzten Radien $\varrho_{Na\,2p_2} = 3{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm (nach Thomas)[1] und $\varrho_{N_2} = 1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm (gaskinetisch), wird der Stoßfaktor allerdings von 18 auf 7 reduziert. Aus unseren Versuchen folgt für Na und N_2 der Faktor 2,9. Durch dieses Versuchsergebnis ist der optische Wirkungsbereich der Na-Atome dem gaskinetischen bereits wesentlich ähnlicher geworden, so daß der Lorentzschen Theorie daraus keine Schwierigkeit mehr im Wege steht, zumal wenn man die Lenzsche Interpretation der

[1] H. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.

Linienverbreiterung (vgl. S. 32 und 33) zur Erklärung heranzieht. Eine wichtige Stütze für diese Erklärungsmöglichkeit durch Stöße zweiter Art oder Phasensprung sehen wir in den Beobachtungen der Auslöschung und Depolarisation der Resonanzstrahlung.

Nach Mannhopffs[1] Versuchen über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Na-Dampf durch zugesetzte Fremdgase ist N_2 das am stärksten auslöschende Zusatzgas, und unter der Annahme, daß jeder Zusammenstoß mit einem angeregten Na-Atom dessen Resonanzstrahlung vernichtet, folgt ein optischer Stoßfaktor, der nur wenig größer ist als der unsrige. Die Depolarisation der Resonanzfluoreszenz durch zugesetzte Fremdgase ergibt nach Hanle[2] optische Stoßfaktoren der gleichen Größe. Aus Depolarisation und Auslöschung zusammengenommen folgt somit ein Faktor, der etwa doppelt so groß ist, als der aus der Linienbreite ermittelte. Man wird beide identifizieren dürfen, wenn man die Unsicherheit ihrer Festlegung in Betracht zieht, bei der drei Fehler eingehen.

Für Hg liegen die Verhältnisse insofern ähnlich, als die von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker (l. c.) ermittelten Halbwertsbreiten nach Ausweis der Tabelle 7 ebenfalls zu recht großen optischen Stoßfaktoren führen. Die erste Zeile dieser Tabelle enthält die auf 0^0 und 760 mm Druck reduzierten gemessenen Halbwertsbreiten der Hg-Linie 2537 in Frequenzmaß ($\Delta\omega_I'$). In der nächsten Zeile sind die nach Lorentz mit dem gaskinetischen Radius $\varrho_{Hg} = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm berechneten Halbbreiten $\Delta\omega_{II}' = 2Z$ eingetragen und in der dritten Zeile die optischen Stoßfaktoren mit dem Verhältnis $\frac{\Delta\omega_I'}{\Delta\omega_{II}'}$.

Trumpy (l. c.) hat aus seinen Versuchen über die Druckverbreiterung derselben Linie nach Extrapolation auf die Dampfdichte Null im Gegensatz hierzu eine Übereinstimmung zwischen optischer und gaskinetischer Stoßzahl gefunden. Die Beweiskraft seiner Ergebnisse ist jedoch, wie oben näher ausgeführt wurde, nicht nur wie bei Füchtbauers Messungen durch die unsymmetrische Linienform und die fehlende Druckproportionalität der Linienbreite eingeschränkt, sondern auch durch die Extrapolation auf Dampfdichte Null, weil die Berechtigung hierzu durch unsere Versuche in Frage gestellt ist.

Es ist bekannt, daß die Theorie der von Wood und Ellet beobachteten Depolarisation der Resonanzstrahlung in schwachen Magnetfeldern einen

[1] R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **36**, 315, 1926.
[2] W. Hanle, ebenda **41**, 164, 1927.

Tabelle 7[1].

Gas	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta\omega'_{\mathrm{I}} \cdot 10^{-10}\,\mathrm{sec}^{-1}$	6,07	7,77	5,19	(4,95)	8,2	6,67
$\Delta\omega'_{\mathrm{II}} \cdot 10^{-10}\,\mathrm{sec}^{-1}$	0,70	2,44	0,90	0,98	0,76	0,94
$\frac{\Delta\omega'_{\mathrm{I}}}{\Delta\omega'_{\mathrm{II}}}$	8,8	3,14	5,66	(5,03)	10,7	6,9
$\Delta\omega'_{\mathrm{III}} \cdot 10^{-10}\,\mathrm{sec}^{-1}$	1,9	2,34	2,9	0,82	3,1	3,5

unmittelbaren Zusammenhang zwischen Polarisationsgrad und Dämpfungskonstante des Ersatzoszillators bzw. der Lebensdauer der Atome im angeregten Zustand herstellt. v. Keussler[2] hat die „natürliche" Dämpfungskonstante durch zugesetzte Fremdgase verändert und die Größe der veränderten Dämpfungskonstante der Hg-Atome aus dem Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung ermittelt. In der letzten Zeile der Tabelle 7 sind die aus den von Keussler ermittelten Dämpfungskonstanten berechneten Halbwertsbreiten $\Delta\omega'_{\mathrm{III}}$ auf 0° und 760 mm Druck reduziert eingetragen[3]. Es ist zunächst überraschend, daß für H_2 und O_2 die gaskinetisch berechneten Halbbreiten sogar etwas größer sind, als die aus der Depolarisation berechneten, als ob der gaskinetisch wirksame

[1] Ich benutze die Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß die Tabelle 2 einer früheren Arbeit (ZS. f. Phys. **38**, 879, 1926), die dieser Tabelle ähnlich ist, einer Korrektur bedarf. Füchtbauer, Joos und Dinkelacker gaben im Gegensatz zu früheren Arbeiten die Halbwertsbreite in Schwingungszahlen $\Delta\nu'$ an, während ich ihre Werte gewohnheitsmäßig, als in Frequenzmaß $\Delta\omega'$ gegeben, übernahm. Die optischen Stoßfaktoren sind also in der Tabelle um den Faktor 2π zu klein; damals kam es wesentlich darauf an, die annähernde Konstanz festzustellen, so daß der Faktor bedeutungslos blieb. Nur ein Teil der Schlußbemerkung auf S. 855, Zeile 23 von oben wird dadurch betroffen, und in dieser hier vorliegenden Arbeit richtiggestellt.

[2] V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

[3] Die durch den Einfluß des Zusatzgases gegebene Halbwertsbreite $\Delta\omega'_{\mathrm{III}}$ wurde aus den Beobachtungsdaten anders berechnet, als es v. Keussler selbst tut (vgl. S. 833 dessen Arbeit). Nach unserem Dafürhalten setzt sich die beobachtete Dämpfungskonstante μ aus der natürlichen μ_0 und der durch Störung verursachten μ' additiv zusammen. Wenn auch die von W. Orthmann benutzte Beziehung $\mu = \sqrt{\mu_0^2 + \mu'^2}$ für die von ihm selbst beobachtete Intensitätsverteilung der Resonanzlinie ihre Berechtigung als erste Annäherung hat, so handelt es sich hier um die Gesamtzahl der Atome, die pro Sekunde den angeregten Zustand verläßt und diese Gesamtzahl setzt sich aus der Anzahl der spontan übergehenden und der durch Zusammenstöße herausgeworfenen additiv zusammen. Außer der dadurch notwendigen Korrektur der IV. Kolonne der Tabelle 3 auf der gleichen Seite ändert sich die Kolonne V, deren abgeänderte Zahlwerte unseren $\Delta\omega'_{\mathrm{III}}$-Werten in Tabelle 7 entsprechen.

Querschnitt größer als der optisch wirksame Querschnitt wäre. Man findet jedoch eine naheliegende Erklärung in der Tatsache, daß H_2 und O_2 nach Stuarts Beobachtungen am stärksten die Hg-Resonanzfluoreszenz auslöschen, so daß ein großer Teil der Stöße, als unwirksam für die Depolarisation im schwachen Magnetfeld, nicht mitgemessen werden konnte. Die Berücksichtigung der auslöschenden Stöße stellt auch die von Keussler vermißte Übereinstimmung in der Reihenfolge, in der die Gase die Dämpfung bzw. die Linienbreite vergrößern, im wesentlichen wieder her; bis auf eine Ausnahme: das Edelgas Argon, für dessen Sonderstellung keine ausreichende Erklärung gegeben werden kann. Aus diesen Betrachtungen erkennt man, daß sich aus den von Keussler ausgeführten direkten Messungen der Dämpfung keine direkten Schlüsse auf die tatsächlich vorhandene Linienbreite ziehen läßt. Man wird in Analogie zu den bei Na vorliegenden Verhältnissen annehmen dürfen, daß für die Linienbreite des Hg optische Stoßfaktoren in Betracht kommen von der gleichen Größe wie sie aus der Depolarisation und Auslöschung der Resonanzfluoreszenz zusammengenommen ermittelt worden sind.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Für das persönliche Interesse und die weitgehende Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts ist der Verfasser Herrn Prof. Dr. W. Gerlach zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Bei der Durchführung der Versuche hat Herr cand. phys. Justo Weiler fleißig mitgewirkt, wofür ihm an dieser Stelle ein herzlicher Dank ausgesprochen sei.

Tübingen, Juni 1927.

Über den Mechanismus einiger chemischer Leuchtreaktionen.

Von **V. Kondratjew** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1927.)

Es wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen Kalium und Quecksilberchlorid nach zwei Weisen vor sich geht. Während eine Reaktion im freien Gasraum stattfindet, erfordert die zweite Reaktion die Anwesenheit eines festen Körpers. Beide Reaktionen verlaufen unabhängig voneinander. Das Spektrum des bei der Raumreaktion auftretenden Leuchtens enthält nur die Linien des Alkalimetalls. Das Spektrum der Oberflächenreaktion gehört vermutlich dem Quecksilberchlorid an. Es wird der Mechanismus beider Reaktionen diskutiert. Die Energieüberlegung zeigt, daß die dabei angenommenen Elementarakte energetisch möglich sind. Im Falle der Raumreaktion, wird die theoretisch berechnete Intensitätsverteilung des Leuchtens in der Reaktionszone durch Photometrierung verifiziert und daraus einige Schlüsse bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit gezogen. Die Reaktionen K, Na + $HgBr_2$, HgJ_2 und $CdCl_2$ verlaufen ähnlich wie die K, $HgCl_2$-Reaktion. Es werden die bei diesen Reaktionen auftretenden Spektren beschrieben. — Als erregendes Zentrum bei der Raumreaktion wird das Dipolmolekül (Me^+) (X^-) angenommen, das aus den normalen Atomen Me und X entsteht. Das Auftreten der höheren Glieder der Alkaliserien wird durch die Eigenschaften eines solchen Dipols erklärt.

Seit Erscheinen der Arbeit von Haber und Zisch[1] ist eine Menge von chemischen Reaktionen bezüglich der Chemilumineszenz untersucht worden. Die meisten Reaktionen erwiesen sich als so kompliziert, daß es nicht möglich war, ihren Mechanismus irgendwelcher Genauigkeit festzustellen. Nur im Falle von NaJ-Bildung aus gasförmigem Natrium und Jod haben Beutler und Polanyi[2] zeigen können, daß die Reaktion in zwei Elementarakten vor sich geht, nach dem Schema:

$$Na + J_2 = NaJ + J, \quad (1)$$

$$J + Na = NaJ. \quad (2)$$

Diese Autoren haben weiter festgestellt, daß während jeder Zusammenstoß eines Na-Atoms mit einem J_2-Molekül zur Reaktion führt, etwa hundert Zusammenstöße des Na-Atoms mit dem J-Atom nötig sind, damit ein NaJ-Molekül entsteht. Wie die einfachen Energieüberlegungen zeigen, ist für die Anregung der Chemilumineszenz (*D*-Linienemission vom Natrium) nur diese zweite Reaktion effektiv: jeder hundertste Zusammenstoß vom energiereichen, sich bei dem Elementarakt (2) bildenden NaJ-Molekül mit Na-Atom regt ein Na-Atom zur *D*-Emission an[2].

---

[1] ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

[2] Naturwiss. **13**, 711, 1925.

Im Hinblick auf die Unkenntnis, die über den Mechanismus der Leuchtreaktionen herrscht, schien es mir wünschenswert, einige von diesen Reaktionen näher zu studieren. In bezug auf das Spektrum der Chemilumineszenz habe ich die Reaktionen von Na und K mit $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgBr_2$, HgJ_2, $CdCl_2$ und J_2 und von Cs mit $HgCl_2$ untersucht. Meine Resultate stimmen im großen ganzen mit den Angaben von Beutler, Bogdandy und Polanyi[1] und von Ljalikoff und Terenin[2] überein. Eingehender ist die Reaktion zwischen Na und K mit $HgCl_2$ untersucht worden. Dabei waren von mir etwa 15 Apparattypen ausprobiert, bevor sich ein paar Apparate als gut geeignet erwiesen. Einer von diesen Apparaten ist in Fig. 1 gezeichnet. Er stellt ein 1 bis 2 cm breites und 25 bis 40 cm langes Glasrohr dar. Der mittlere Teil ($a\,b$) ist von außen mit Chromnickeldraht bewickelt, so daß man die Temperatur in diesem Teile des Apparates durch Erhitzung des Drahtes mit elektrischem Strom von der Zimmertemperatur an bis auf etwa 450° C erhöhen konnte. Im Endteil des Rohres (K) befand sich das ein- oder zweimal im Vakuum sublimierte Kalium oder Natrium, im Ansatzrohr (S) — das Quecksilberchlorid. Das Metall und das Salz konnten durch die elektrischen Öfen (O_1) und (O_2) bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden. Das Ende (B) des Rohres enthielt ein Beobachtungsfenster. Um das Niederschlagen des Salzes auf dem Fenster zu vermeiden, wurde der Teil (B) durch einen elektrischen Ofen bis auf 300 bis 400° C erhitzt. Manchmal war der Apparat mit einem Quarzfenster versehen; in diesem Falle war das Ende (B) etwas verlängert und mit Wasser gekühlt, damit kein Salz auf den Quarz kam. Der Schenkel (C) führt zur Pumpe. Bei der Erhitzung des Metalls und des Salzes findet die Reaktion im Raum ($a\,b$) statt. Die Reaktionszone, die man nach dem Leuchten und nach dem Beschlag des sich dabei bildenden Salzes NaCl oder KCl erkennt, ist gewöhnlich 2 bis 5 cm lang. Das Leuchten zeigt, wie auch der Beschlag, ein Maximum etwa in der Mitte der Zone und klingt allmählich in den Richtungen der beiden Enden des Rohres ab. Die Lage der Zone ist durch

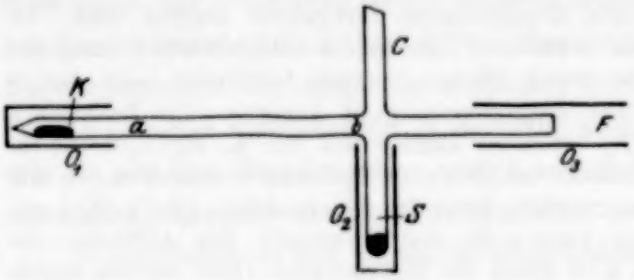


Fig. 1

[1] Naturwiss. **14**, 164, 1926.
[2] ZS. f. Phys. **40**, 107, 1927.

die Drucke der miteinander reagierenden Stoffe bestimmt. Wenn man den Druck (Temperatur des Ofens) einer Komponente erhöht, so verschiebt sich die Reaktionszone in der Richtung der anderen Komponente. Die Variation des Druckverhältnisses beider Komponenten läßt die Reaktionszone im beliebigen Teile des Rohres zwischen (K) und (S) auftreten.

Wenn die durch die Erhitzung des Chromnickeldrahtes gegebene Temperatur der Reaktionszone recht hoch ist ($t \geqq 350^0$ C), so besteht das Spektrum der Chemilumineszenz ausschließlich aus den Linien von Natrium und Kalium[1]; dementsprechend hat das Leuchten überwiegend gelbe Farbe. Wie die Beobachtung durch das Fenster zeigt, verteilt sich in diesem Falle das Leuchten ganz regelmäßig im freien Raum der Reaktionszone. Das Bild ändert sich wesentlich, wenn man die Temperatur der Reaktionszone erniedrigt. Dies ruft das Auftreten eines bläulich-violetten Leuchtens hervor, das sich an den Wänden des Rohres konzentriert. Das gelbe Leuchten wird dabei wesentlich schwächer. Je tiefer die Temperatur der Reaktionszone sinkt, desto intensiver wird das blauviolette Oberflächenleuchten, desto schwächer das gelbe. Statt der Erniedrigung der Temperatur des Rohres durch die Verminderung des Heizstromes genügt es einfach gegen das Rohr zu blasen, um sehr intensives Oberflächenleuchten an der Stelle, wo die kühle Luft hinkommt, hervorzurufen. Bei der Temperatur von etwa 200 bis 250° C bleibt das gelbe Raumleuchten wenigstens bei der Beobachtung mit bloßem Auge ganz aus, während das Oberflächenleuchten sehr hell ist und mit weiterer Erniedrigung der Temperatur stark an Intensität zunimmt. Nur von der Temperatur ab, die gleich oder kleiner als die des Metalls[2] ist, wird das Bild sehr verwickelt. Jetzt kondensiert sich das Kalium (Na) im Teil (ab) (zwischen K und der Zone). Wegen der Erniedrigung des K-Druckes verliert das Leuchten an Intensität, ist aber noch bis zur Zimmertemperatur zu verfolgen[3].

---

[1] Es sei bemerkt, daß das von mir benutzte Kalium (Kahlbaum) immer Natrium enthält, und vice versa. Auf den meisten Aufnahmen, die sich auf das Spektrum der Reaktion $K + HgCl_2$ beziehen, sind die Na-Linien ebenso kräftig wie die K-Linien. Infolgedessen werde ich im folgenden anstatt $K + HgCl_2$ überall $K, Na + HgCl_2$ schreiben. Dasselbe gilt auch für Caesium; hier treten außer den Cs-Linien zugleich die Rb-Linien hervor.

[2] Die Temperatur des Kaliums betrug bei den meisten Versuchen 200 bis 250° C, was einem Sättigungsdruck des Kaliumdampfes von 0,004 bis 0,05 mm Hg entspricht.

[3] Wie Schalnikoff nach einem etwas anderen Verfahren im hiesigen Institut gezeigt hat, ist das blauviolette Oberfächenleuchten sogar bei der Temperatur von — 94° C (Schmelzpunkt von Aceton) zu sehen. Die Temperatur der flüssigen Luft löscht aber dieses Leuchten ganz aus.

Das Auftreten von zwei Leuchtarten (Raumleuchten und Oberflächenleuchten) weist offensichtlich darauf hin, daß wir es hier mit zwei voneinander unabhängigen Reaktionen zu tun haben. Dies tritt am klarsten bei dem Gebrauch des in der Fig. 2 dargestellten Apparates hervor. Dieser Apparat besteht aus zwei der beschriebenen (Fig. 1) Apparate, die einen gemeinsamen $HgCl_2$-Behälter (S) haben. In (K) und (K^1) befindet sich Kalium (Na). Beträgt die Temperatur des Raumes (ab) 350 bis 400° C und diejenige des Raumes ($a'b'$) 200° C, so stellt sich im ersten Raum die gelbe Zone, im zweiten die blauviolette Oberflächenzone ein.

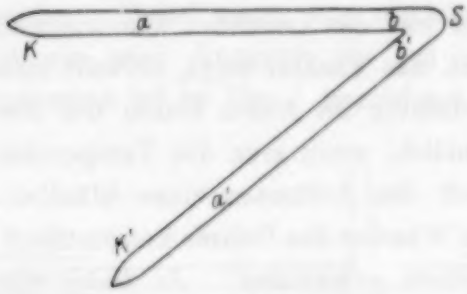


Fig. 2.

Daß das Oberflächenleuchten tatsächlich einer Reaktion entspricht, die an der Oberfläche des Rohres stattfindet, zeigt der folgende Versuch. Führt man in die Reaktionszone ein Glasrohr ein, so leuchtet bald auch die Oberfläche dieses Rohres. Wenn wir jetzt flüssige Luft ins Rohr hineingießen, verschwindet das Leuchten augenblicklich. Dies besagt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Oberflächenreaktion nicht mehr stattfindet [1]. Fig. 3 stellt die Aufnahme dar, die durch das Fenster des Apparates mit einer photographischen Kamera gemacht war. Hier ist mit 1 das blauviolette Leuchten an der inneren Oberfläche des Apparates bezeichnet, mit 2 dasselbe Leuchten an der Oberfläche des in der Reaktionszone eingeführten Rohres, mit 3 das gelbe Raumleuchten.

Fig. 3

Wie aus der Unabhängigkeit beider Reaktionstypen voneinander folgt, reagieren an der Oberfläche Kaliumatome (Na) mit $HgCl_2$-Molekülen. Am klarsten ist das auch aus folgendem Versuch ersichtlich. In einer Glaskugel von 20 cm Durchmesser befindet sich ein kleines Probierröhrchen, das das Kalium enthält, und zwar so, daß die Mündung des

[1] Man könnte von voraherein denken, daß die feste Oberfläche irgend eine sekundäre Rolle spielt (z. B. die Rolle eines dritten Körpers bei dem Dreierstoß). Wie der oben beschriebene Versuch zeigt, ist das nicht der Fall.

Röhrchens ungefähr mit dem Zentrum der Kugel zusammenfällt. Der um das Röhrchen gewickelte Chromnickeldraht ermöglicht die elektrische Erhitzung des Kaliums (Na). Das $HgCl_2$-Salz ist auf den Boden der Kugel geschüttelt. Der ganze Apparat befindet sich in einem großen elektrisch geheizten Ofen. Der Dampfdruck des Salzes ist durch die Temperatur des Ofens bestimmt. Bei einer bestimmten Temperatur des Kaliums (diese Temperatur wurde nicht gemessen) und bei einer Temperatur des Ofens von ungefähr 100° C kann man eine Flamme erhalten, die sich von der Mündung des Kaliumröhrchens auf einige Millimeter erstreckt. Im Spektrum der Flamme sind lauter Metallinien vorhanden. Mit der Erniedrigung der Temperatur des Ofens wird die Flamme größer, während ihre Intensität abnimmt. Bei weiterem stetigen Abfall der Temperatur des Ofens (also auch des Dampfdruckes des Salzes) geschieht folgendes. Bei einer bestimmten Temperatur wird die Reaktionszone (die Flamme ist jetzt fast gar nicht zu sehen) so groß, daß die Metallatome an die Oberfläche der Kugel kommen können. Von diesem Moment ab beginnt die Kugeloberfläche blauviolett zu leuchten, und zwar an der Stelle, wo die Metallatome hinkommen (da der Kaliumbehälter nicht gut genug zentriert war, so mußten die Metallatome zuerst die nächste Stelle der Kugeloberfläche treffen). Das Oberflächenleuchten hat in diesem Stadium die Form eines runden Fleckes. Da bei weiterem Abfall der Temperatur immer neue Teile der Kugeloberfläche von den Metallatomen getroffen werden, nimmt der leuchtende Fleck an Größe zu. Entsprechend dem Wachsen des Fleckes wird sein mittlerer Teil dunkler. Das erklärt sich dadurch, daß der sich an dieser Stelle befindende Salzbeschlag zum größten Teil zur Reaktion mit Metallatomen verbraucht wird. Wir sehen also aus diesem Versuch, daß das blauviolette Leuchten durch die bei dem Zusammentreffen von Metallatomen und Salzmolekülen an der Oberfläche des Glases stattfindende Reaktion hervorgerufen ist. Je stärker die Konzentration der Reaktionskomponenten ist, desto intensiver leuchtet die Oberfläche. Dies erklärt auch die Abnahme der Intensität des Leuchtens mit steigender Temperatur, weil dabei die Konzentration der Salzmoleküle (oder Metallatome), die durch die Oberfläche adsorbiert sind, kleiner wird. Bei Temperaturen über 350° C wird offensichtlich die Wahrscheinlichkeit der Adsorption so gering, daß die Oberflächenreaktion nicht mehr stattfinden kann.

Wir wollen uns jetzt zur Raumreaktion wenden. Wie schon gesagt, läßt sich diese Reaktion bei genügend hohen Temperaturen oder beim Fehlen von festen Oberflächen getrennt von der Oberflächenreaktion be-

obachten. Zunächst wurde hier festgestellt, daß diese Reaktion keinen oder nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten im chemischen Sinne hat. Das geschah durch die Ausmessung der Länge der Reaktionszone bei verschiedenen Temperaturen. Falls es einen Temperaturkoeffizient gäbe, würde die Zone mit zunehmender Temperatur kürzer werden[1]. Der Versuch hat dagegen gezeigt, daß die Erhöhung der Temperatur des Reaktionsraumes auf etwa 100° keine merkliche Änderung der Größe der Zone hervorruft.

Um weitere Schritte zur Erklärung der untersuchten Reaktion zu machen, muß man die konkreten Vorstellungen über den Verlauf der Reaktion entwickeln. Am einfachsten wäre es anzunehmen, daß die Reaktion in folgenden drei Stufen vor sich geht:

$$HgCl_2 + K = Hg + KCl + Cl, \tag{1}$$

$$Cl + K = KCl^*, \tag{2}$$

$$KCl^* + K = KCl + K'. \tag{3}$$

Wenn wir für die Bildungsenergie des $HgCl_2$-Moleküls aus Hg und 2 Cl den Wert von 110 cal/Mol und für die Bildungsenergie des KCl-Moleküls aus K- und Cl-Atomen 108 cal[2] nehmen, so erhalten wir als Wärmetönung der Reaktion (1) 2 cal. Dies zeigt nun, daß die Reaktion (1) und somit auch der von uns angenommene Verlauf der untersuchten Reaktion energetisch durchaus möglich ist. Auf Grund unserer Annahme kann man die Intensitätsverteilung des in der Reaktionszone ausgestrahlten Lichtes folgenderweise berechnen. Für die Verteilung von K-Atomen (n_k pro cm³), $HgCl_2$-Molekülen (n_s) und Cl-Atomen (n_c) in der Reaktionszone gelten folgende Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} D_k \frac{d^2 n_k}{dx^2} - k_1 n_k n_s - k_2 n_k n_c &= 0, \\ D_s \frac{d^2 n_s}{dx^2} + k_1 n_k n_s &= 0, \\ D_c \frac{d^2 n_c}{dx^2} + k_1 n_k n_s - k_2 n_k n_c &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

[1] Vergl. H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **13**, 711, 1925.

[2] Die Zahl 108 cal für die Bildungsenergie des KCl-Moleküls ist auf Grund der thermochemischen Daten für die Temperatur von 400° C ausgerechnet.

Hier bedeuten D_k, D_s und D_c entsprechend die Diffusionskonstanten von K, $HgCl_2$ und Cl. k_1 ist die Konstante der Reaktion (1), k_2 die der Reaktion (2). Die X-Achse ist parallel der Achse des Versuchsrohres gerichtet. Die Integration dieser Differentialgleichungen stellt aber unüberwindliche Schwierigkeiten dar. Nur unter einigen vereinfachenden Annahmen wird die Aufgabe lösbar. So können wir z. B. annehmen, daß die Diffusion von Cl-Atomen zu vernachlässigen sei. Da in diesem Falle $k_1 n_k n_s$ gleich $k_2 n_k n_c$ wird, so schreiben sich unsere Gleichungen in der Form:

$$D_k \frac{d^2 n_k}{dx^2} - 2 k_1 n_k n_s = 0,$$

$$D_s \frac{d^2 n_s}{dx^2} + k_1 n_k n_s = 0. \tag{2}$$

Multiplizieren wir die zweite Gleichung mit 2 und addieren sie zur ersten Gleichung, so ergibt sich

$$D_k \frac{d^2 n_k}{dx^2} + 2 D_s \frac{d^2 n_s}{dx^2} = 0.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$D_k n_k + 2 D_s n_s = C_1 x + C_2, \tag{3}$$

wo C_1 und C_2 die Integrationskonstanten sind. Nehmen wir weiter an, daß zwischen n_k und n_s eine Beziehung von der Form $a n_k + b n_s = C$ besteht, die von x unabhängig ist, so müssen wir in der obengeschriebenen Gleichung C_1 gleich Null setzen. Jetzt definieren wir die zweite Konstante C_2, indem wir annehmen, daß an der Stelle der Zone, wo n_k gleich Null ist (also am Ende der Zone nach der Salzseite), die Zahl der Salzmoleküle C beträgt. Daraus folgt, daß C_2 gleich $2 D_s C$ ist. Die Gleichung (3) geht somit in folgende über:

$$D_k n_k + 2 D_s n_s = 2 D_s C. \tag{3'}$$

Die Diffusionskoeffizienten D_k und D_s können wir nach der Formel $D_i = \frac{u_i \lambda_i}{3}$ (u_i = mittlere Geschwindigkeit, λ_i = mittlere freie Weglänge des Moleküls), die uns die kinetische Theorie der Gase liefert, berechnen. Diese Rechnung ergibt nun, daß das Verhältnis D_k/D_s ungefähr 3 beträgt. Statt (3') erhalten wir dadurch

$$\tfrac{3}{2} n_k + n_s = C. \tag{3''}$$

Jetzt können wir die Differentialgleichungen (2) folgendermaßen umschreiben:

$$\frac{d^2 n_k}{dx^2} - \frac{2 k_1}{D_k} n_k (C - \tfrac{3}{2} n_k) = 0,$$

$$\frac{d^2 n_s}{dx^2} + \frac{2}{3} \frac{k_1}{D_s} n_s (C - n_s) = 0,$$

oder da

$$\frac{2 k_1}{D_k} \cong \frac{2}{3} \frac{k_1}{D_s} = \varkappa \text{ ist:}$$

$$\frac{d^2 n_k}{dx^2} - \varkappa n_k (C - \tfrac{3}{2} n_k) = 0,$$

$$\frac{d^2 n_s}{dx^2} + \varkappa n_s (C - n_s) = 0. \tag{4}$$

Diese Gleichungen ergeben integriert:

$$\left(\frac{d n_k}{dx}\right)^2 = \varkappa C n_k^2 - \varkappa n_k^3 + C_3,$$

$$\left(\frac{d n_s}{dx}\right)^2 = -\varkappa C n_s^2 + \tfrac{2}{3} \varkappa n_s^3 + C_4.$$

Die Integrationskonstanten C_3 und C_4 definieren sich dadurch, daß an den Grenzen der Reaktionszone gewisse Grenzbedingungen zu erfüllen sind. Wir setzen z. B. voraus, daß an der Grenze nach der Salzseite n_k gleich Null, $n_s = C$, $\frac{d n_k}{dx} = 0$ und $\frac{d n_s}{dx} = 0$ ist. Dann folgt: $C_3 = 0$ und $C_4 = \varkappa C^3 - \frac{2}{3} \varkappa C^3$.

Jetzt können wir unsere Differentialgleichungen folgendermaßen umschreiben:

$$\left(\frac{d n_k}{dx}\right)^2 = \varkappa C n_k^2 - \varkappa n_k^3,$$

$$\left(\frac{d n_s}{dx}\right)^2 = -\varkappa C (n_s^2 - C^2) + \tfrac{2}{3} \varkappa (n_s^3 - C^3). \tag{5}$$

C bedeutet hier die maximale Konzentration (die Zahl der Moleküle/cm³) der Salzmoleküle. Da aber n_k und n_s durch die Gleichung (3″) miteinander verbunden sind, brauchen wir nicht beide Gleichungen zu integrieren. Integrieren wir die erste dieser Gleichungen, so erhalten wir für n_k:

$$n_k = \frac{C}{\left[\sin \mathrm{h} \frac{\sqrt{\varkappa C}}{2} (C_s - x)\right]^2},$$

und folglich nach der Gleichung (3″) für n_s:

$$n_s = C - \tfrac{3}{2}\frac{C}{\left[\sin h\ \frac{\sqrt{C}}{2}(C_5 - x)\right]^2}.$$

Die Konstante C_5 bestimmen wir dadurch, daß an der Stelle, wo $n_s = 0$, x den Wert x_0 annimmt. Jetzt schreiben wir die n_k und n_s endgültig in der Form:

$$\left.\begin{aligned} n_u &= \frac{4\,C\,b^2\,e^{-a}}{(b^2 - e^{-a})^2}, \\ n_s &= C - \frac{6\,C b^2\,e^{-a}}{(b^2 - e^{-a})^2}, \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

wo $a = \sqrt{x\,C}\,(x_0 - x)$ und b^2 den numerischen Wert $4 + \sqrt{15}$ hat.

Nun kann man n_k/C und n_s/C als Funktionen von a graphisch darstellen. Multipliziert man die dadurch erhaltenen Kurven miteinander, so findet man die relative Verteilung der Cl-Atome in der Reaktionszone. Da aber nach unserer Voraussetzung $k_1\,n_k\,n_s$ gleich $k_2\,n_k\,n_c$ ist, gibt dies auch die Verteilung der KCl*-Moleküle. Die relative Intensitätsverteilung des bei dieser Reaktion ausgestrahlten Lichtes erhält man durch die Multiplikation der Kurve $\frac{n_k}{C}\cdot\frac{n_s}{C}$ mit der Kurve $\frac{n_k}{C}$, da nach unserem Schema des Reaktionsverlaufs die Kaliumatome nur durch die KCl*-Moleküle zur Emission angeregt werden können.

Um unsere Vorstellungen über den Verlauf der untersuchten Reaktion experimentell zu verifizieren, wurde die theoretisch berechnete Intensitätsverteilung in der Reaktionszone mit der beobachteten Intensitätsverteilung verglichen. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktionszone mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera photographiert und die Aufnahme mit dem Kochschen Mikrophotometer ausphotometriert. Fig. 4 stellt die dadurch erhaltene experimentelle Kurve der relativen Intensitätsverteilung in der Reaktionszone (Kreuze), wie auch die theoretische Kurve (Kreise) dar. Wie aus der Figur zu ersehen ist, fallen beide Kurven ziemlich gut zusammen. Wir können die Kurven dazu benutzen, um die Größenordnung des Koeffizienten k_1 (die Konstante der Reaktion $K + HgCl_2 = KCl + Hg + Cl$), der in der Größe a enthalten ist, abzuschätzen. Das wird folgenderweise ausgeführt.

Nehmen wir für die Breite der Zone d den Abstand zwischen zwei Punkten der Photometerkurve an, die der Intensität $\frac{1}{2}I_{max}$ entsprechen. Nach Fig. 3 ist die Größe $d = 1{,}62$ cm. In a-Einheiten (theoretische

Kurve) zeigt sich $d = 0{,}85$ (um die beiden Kurven zusammen zu lassen, mußte man die Maßstäbe für a so wählen, daß $a = 1{,}905$ cm entsprach). Setzen wir die Zahl 1,62 für $x_0 - x$ und die Zahl 0,85 für a in die Formel $a = \sqrt{\varkappa C (x_0 - x)}$ ein, so erhalten wir

$$\varkappa C = 0{,}275, \quad \text{oder} \quad k_1 = 0{,}138 \frac{D_k}{C}.$$

C können wir aus dem Druck p abschätzen, der in der Reaktionszone herrscht, D_k nach der Formel $D = \frac{u\lambda}{2}$ berechnen. Mit $p = 10^{-2}$ mm Hg (dieser Wert entspricht dem Sättigungsdruck des Kaliumdampfes bei dem Experiment) und $T = 680^0\,K$ (gemessen) wird $\frac{D_k}{C} = 1{,}83 \cdot 10^{-10}$, und somit

$$k_1 \cong 2{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

Da aber der wirkliche Druck des Kaliumdampfes im Apparat sicher geringer ist als der Sättigungsdruck, muß k_1 größer als $2{,}5 \cdot 10^{-11}$ sein.

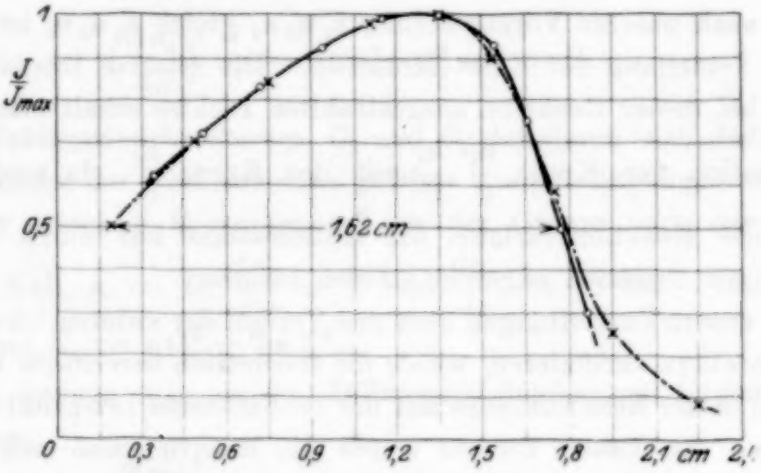


Fig. 4.

Was ist nun aus dieser Zahl zu schließen? Sei $A n_k n_s$ die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Kaliumatomen und den $HgCl_2$-Molekülen pro Zeiteinheit und α die Wahrscheinlichkeit, daß die Reaktion $HgCl_2 + K = Hg + KCl + Cl$ bei einem Stoß stattfindet, so muß das Produkt $\alpha A n_k n_s = k_1 n_k n_s$ sein, also:

$$k_1 = \alpha A. \tag{7}$$

Die Größe A berechnet sich nach der kinetischen Theorie der Gase zu (bei der Temperatur von 680° K) $2{,}6 \cdot 10^{-10}$. Daraus folgt, daß α von der Größenordnung 10^{-1} (wahrscheinlich größer als 10^{-1}) ist. Das hat die Bedeutung, daß ungefähr jeder zehnte Zusammenstoß eines K-Atoms

mit einem $HgCl_2$-Molekül zur Bildung von KCl und Cl führt. Nehmen wir weiter an, daß die Aktivierungswärme der Reaktion (1) den Wert E hat, so können wir α in der Form $e^{-\frac{E}{RT}}$ schreiben. Mit $\alpha = 10^{-1}$ erhalten wir (da RT gleich $1{,}985\,680 \cdot 10^{-3} = 1{,}35$ cal ist) für E die Zahl 3,1 cal. Diese Zahl können wir benutzen, um die mögliche Verkürzung der Reaktionszone bei der Erhöhung der Temperatur der Zone auf 100° (entsprechend unserem Versuch) abzuschätzen. Wenn wir die Länge der Zone umgekehrt proportional $\sqrt[3]{k_1}$ setzen[1], so finden wir, daß das Verhältnis der Längen der Zone e_1/e_2 bzw. bei den Temperaturen von 680 und 780° K den ungefähren Wert von 1,1 hat. Dies steht im Einklang mit der früher beschriebenen Beobachtung, daß die Erhöhung der Temperatur der Zone keine merkliche Änderung der Zonengröße hervorruft.

Wenn unsere Theorie der Wirklichkeit entspricht, so führt diese Abschätzung zu folgendem Resultat: 1. Nach je zehn (wahrscheinlich

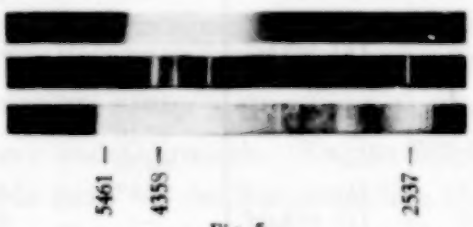


Fig. 5.

noch weniger) Stößen des K-Atoms mit dem $HgCl_2$-Molekül findet die Umsetzung $K + HgCl_2 = Hg + KCl + Cl$ statt; 2. Die Aktivierungswärme dieser Reaktion ist jedenfalls kleiner als 3,1 cal.

Kehren wir jetzt zur Oberflächenreaktion zurück. Das bei dieser Reaktion emittierte Spektrum erstreckt sich von $\sim$ 5600 bis 3100 Å. Das Maximum der Helligkeit liegt bei etwa 4100 Å. Wie der Vergleich dieses Spektrums mit dem im Entladungsrohr auftretenden Spektrum des Quecksilberchlorids zeigt, sieht es dem letzten sehr ähnlich aus. In der Fig. 5 oben ist das Chemilumineszenzspektrum, unten das Spektrum des Quecksilberchlorids dargestellt (zwei Aufnahmen bei verschiedenen Expositionszeiten). Die beiden Spektren sind mit dem kleinen Quarzspektrographen von Zeiss aufgenommen. Die auf den unteren Aufnahmen auftretenden Linien sind Quecksilberlinien. Die Lücke zwischen λ 5461 und λ 4358 ist offensichtlich durch das Empfindlichkeitsminimum der

[1] H. Beutler und M. Polanyi, l. c.

Platten (panchromatische „Agfa"-Platten) hervorgerufen. Die Analogie beider Spektren wird weiter durch die Aufnahmen des Lumineszenzspektrums mit einem Spektrographen größerer Dispersion verstärkt. Während dies Spektrum bei geringer Dispersion als kontinuierlich erscheint, ist auf den mit dem größeren Spektrographen ausgeführten Aufnahmen in verschiedenen Teilen des Spektrums eine deutliche Bandenstruktur zu erkennen. Das ganze Spektrum scheint aus einer großen Anzahl von engen Banden zusammengesetzt zu sein. Diese Banden sind aber zu schwach, um auf der Reproduktion zu erscheinen. Die am deutlichsten auftretenden Banden wurden ausgemessen. Das Resultat dieser Messungen ist in Tabelle 1 dargestellt. Die erste Spalte (λ) enthält die

Tabelle 1.

λ	λ_L	J	λ	λ_L	J
4284	4281,9	(1) scharf	—	4328,2	(1) scharf
4288	4287,4	(1)	4330	4329,6	(1)
4290	—	—	—	4333,2	(1)
4293	4294,3	(2)	—	4334,8	(1)
4295	4295,6	(1) scharf	—	4334,8	(1)
4297,5	—	—	4340	—	—
4300	—	—	4344	4343,9	(2)
4301	—	—	4348	—	—
4303	—	—	4350	—	—
4306,5	4306,1	(1)	4353	4352,7	(2)
4310,5	4309,9	(1) scharf	—	4355,2	(1)
4318	—	—	4359	—	—
4321	—	—	4364	4364,2	(1) scharf
4324	—	—			

Wellenlängen der von mir ausgemessenen Banden. Diese Zahlen sind bis auf 1 bis 2 Å genau. In der zweiten Spalte (λ_L) sind die Wellenlängen der von Lohmeyer[1] ausgemessenen Banden angegeben, die nur einen kleinen Teil des von diesem Autor untersuchten Spektrums des Quecksilberchlorids (Entladungsrohr) darstellen. Die durchschnittliche Genauigkeit der Zahlen von Lohmeyer beträgt $\pm 0{,}3$. Die dritte Spalte gibt die Intensitäten der Lohmeyerschen Banden an. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, fallen viele von mir ausgemessene Banden mit den von Lohmeyer angegebenen zusammen, und zwar fast ausschließlich mit denjenigen, die die Intensität (2) haben, oder als scharf bezeichnet sind. Dies macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß das untersuchte Lumineszenzspektrum dem Quecksilberchlorid gehört. Da ich aber keinen guten Spektrographen zu meiner Verfügung hatte, kann ich dies nicht

[1] ZS. f. wiss. Photogr. **4**, 367, 1906.

mit voller Sicherheit behaupten. Daher muß die oben ausgesprochene Annahme nur als eine vorläufige betrachtet werden.

Nun entsteht die Frage, warum dies Spektrum nur bei der Oberflächenreaktion auftritt? Man könnte diese Frage folgendermaßen beantworten. Wie Terenin[1] gezeigt hat, wird das Quecksilberchlorid durch die Wellenlängen λ 1900 bis λ 1850 Å zur Emission des uns eben interessierenden Spektrums angeregt. Die größeren Wellenlängen regen dagegen dieses Spektrum nicht an. Diese Tatsache sowie das Fehlen der Bandenabsorption von $HgCl_2$ im ganzen Spektralbereich von 6700 bis 2500 Å[2] spricht sehr stark dafür, daß dies Spektrum nicht dem Molekül $HgCl_2$, sondern dem HgCl angehört[3]. Diese Aussage wird noch durch folgende Energieabschätzung bestätigt. Aus thermochemischen Daten können wir entnehmen, daß die Bildungsenergie des HgCl-Moleküls aus Hg- und Cl-Atom ungefähr 60 cal, die des $HgCl_2$-Moleküls aus HgCl und Cl 50 cal beträgt. Nehmen wir weiter für die Anregungsenergie des HgCl-Moleküls den Wert von 92 cal ($\lambda = 3100$ Å), so erhalten wir für die Energie, die bei dem Prozeß $HgCl_2 = HgCl' + Cl$ verbraucht wird, 142 cal in guter Übereinstimmung mit dem Tereninschen Wert 150 cal ($\lambda = 1900$ Å). Berechnen wir jetzt die Wärmetönung der Reaktion $HgCl_2 + K = HgCl' + KCl$, so erhalten wir -34 cal. Diese Reaktion ist also stark endothermisch. Daraus folgt, daß das Spektrum des Quecksilberchlorids nicht bei der Raumreaktion in einem Elementarakt angeregt werden kann. Man muß erwarten, daß dies Spektrum erst dann auftritt, wenn die Konzentration an HgCl-Molekülen schon merklich ist.

Setzen wir jetzt voraus, daß die Reaktion an der Wand verläuft, und zwar so, daß das „feste" $HgCl_2$-Molekül mit gasförmigem Kaliumatom zu festem KCl und gasförmigem HgCl'-Molekül reagieren:

$$[HgCl_2] + K = [KCl] + HgCl'.$$

Die Energieüberlegung zeigt, daß die Wärmetönung dieser Reaktion + 2,5 cal beträgt, die Reaktion also energetisch möglich ist. Nehmen wir für die mittlere Lebensdauer der angeregten HgCl-Moleküle 10^{-7} sec und für die mittlere Geschwindigkeit dieses Moleküls $2{,}5 \cdot 10^4$ cm/sec (bei 350° C), so erhalten wir für die Dicke der leuchtenden Schicht, die der Wand angrenzt, $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm. Dies erklärt die Tatsache, daß das blauviolette Leuchten als Oberflächenleuchten erscheint.

---

[1] Nature **117**, 843, 1926.
[2] E. J. Evans, Phil. Mag. (6) **31**, 55, 1916.
[3] Vgl. auch R. J. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, Juli 1925.

Ganz analoge Überlegungen könnte man auch für den Fall anderer Reaktionen, nämlich K, Na + $HgBr_2$, K, Na + HgJ_2, K, Na + $CdCl_2$ anstellen. Was die Reaktionen K, Na + $HgBr_2$ und K, Na + HgJ_2 betrifft, so sind hier die Spektralangaben nicht so beweisend, wie in dem Falle der K, $HgCl_2$-Reaktion. Vielmehr sind die verschiedenartig angeregten Spektren von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid verschieden. Während das im Entladungsrohr auftretende Spektrum beim $HgBr_2$ bei λ 5020 Å, beim HgJ_2 bei λ 4441 Å [1] beginnt und sich bis ins Ultraviolette erstreckt, ist das bei der Reaktion Hg + X_2 auftretende Spektrum nach Rot verschoben [2]. Die bei der Reaktion K, Na + HgX_2 (X = Br, J) auftretenden Spektren haben wieder eine andere Gestalt. In der Tabelle 2 sind alle diese Spektren zusammengestellt.

Tabelle 2.

X	Entladungsrohr	Hg + X_2	K, Na + HgX_2
Br	5020 Ultraviolett	6700—4350	4700—3300
J	4441 „	7350—4800	5600—3600

Die Spektren des die Reaktion K, Na + HgX_2 begleitenden Leuchtens wurden nur mit einem Spektrographen kleiner Dispersion aufgenommen. Dies Leuchten erscheint als Oberflächenleuchten. Das erste Spektrum 4700 bis 3300) liegt vollkommen im Bereich des im Entladungsrohr auftretenden Spektrums und kann versuchsweise mit ihm identifiziert werden. Das Spektrum der K, HgJ_2-Reaktion nähert sich dagegen dem Aussehen nach dem Quecksilberchloridspektrum. Es sei dazu noch bemerkt, daß dies Spektrum im Vergleich mit den Spektren, die die Re(aktionen Na, K + $HgCl_2$ und Na, K + $HgBr_2$ begleiten, außerordentlich schwach ist. Damit kommen wir auf den Gedanken, das Auftreten dieses Spektrums bei der Reaktion K, Na + HgJ_2 mit dem Vorhandensein einer kleinen Menge von $HgCl_2$ in dem von uns benutzten HgJ_2 in Zusammenhang zu bringen.

Es sei noch einiges über die Verschiebung der bei der Reaktion Hg + X_2 auftretenden Spektren relativ zu den Entladungsrohrspektren gesagt. Rechnen wir die Energiedifferenz der Grenzlinien (vom Rot) beider Spektren (Entladungsrohrspektrum und verschobenes Spektrum) aus, so erhalten wir die Zahlen 2,37 (λ 5020) — 1,82 (λ 6700) = 0,55 Volt und 2,78 (λ 4441) — 1,68 (λ 7350) = 1,1 Volt, die sich sehr der An-

[1] Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V, S. 560. Leipzig 1910.
[2] H. Fränz und H. Kallmann, ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925.

regungsspannung ($^2P_2 - {}^2P_1$) vom Br- und J-Atom (0,46 und 0,94 Volt)[1] nähern. Auf Grund dieser Übereinstimmung könnte man vielleicht die Verschiebung des Spektrums mit dem Umstand in Zusammenhang bringen, daß während im Entladungsrohr als Anfangszustand bei der Emission des betreffenden Spektrums der Zustand (Hg) (X′) auftritt, bei der Reaktion $Hg + X_2$ (wegen Mangel an Energie) nur der Zustand (Hg) (X) vorhanden ist.

Bei der Reaktion K, Na + $CdCl_2$ ist auch ein Oberflächenleuchten zu sehen. Das Spektrum dieses Leuchtens (mit kleinem Spektrograph aufgenommen) erstreckt sich von λ 6300 bis λ 5750 Å und sieht bei geringer Dispersion kontinuierlich aus. Dies Spektrum fällt offenbar mit dem Spektrum zusammen, welches Wiedemann[2] bei der elektrischen Entladung im $CdCl_2$-Dampf gefunden hat. Nach Wiedemann liegt dies Spektrum zwischen λ 6300 Å und Blau. Diese Tatsache verstärkt unsere Vermutung, daß bei der Oberflächenreaktion die Moleküle HgX (oder CdX) zur Emission angeregt werden.

Zum Schluß möchte ich noch einiges über die Gestalt des energiereichen Moleküls MeX* (KX*) bemerken. Wie aus den Versuchen von Müller[3] und von Franck, Kuhn und Rollefson[4] hervorgeht, zerfällt das MeX-Molekül unter Lichtabsorption in die normalen Atome. Es ist also eine Rückbildung des MeX-Moleküls aus normalen Me- und X-Atomen denkbar, die mit Lichtemission vor sich gehen kann. Es ist aber kaum zu denken, daß ein solches Molekül als ein anregendes Zentrum auftreten kann. Die große Lichtausbeute bei den Reaktionen vom Typus Me + X_2, Me + $HgCl_2$[5] weist nämlich darauf hin, daß das anregende Zentrum eine verhältnismäßig große Lebensdauer hat. Hier ist ein elektrischer Dipol denkbar, der beim Zusammenprall vom Me- und X-Atom entstehen kann. Einen solchen Vorgang kann man sich so vorstellen, daß im Moment des Stoßes das Valenzelektron vom Me-Atom an das X-Atom springt, das entstehende Molekül also vom Zustand (Me)(X) in den Dipolzustand $(\overset{+}{Me})(\overset{-}{X})$ übergeht. Dieser Dipol kann seine Energie nur stufenweise, ein Schwingungsquant nach dem anderen abgeben (von Rotationsquanten sehen wir hier ab) und demnach eine lange Zeit als energiereiches Zentrum existieren. Ferner kann ein solcher Dipol die

[1] H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926; L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.
[2] Siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V, S. 273. Leipzig 1910.
[3] Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927.
[4] ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.
[5] H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, l. c.

Energie der ultraroten Strahlung, die in dem Reaktionsraum im Überschuß vorhanden ist, aufnehmen. Theoretisch kann unser Dipol (also das Molekül MeX^*) als maximalen Energiebetrag die Energie haben, die der Bildung des MeX-Moleküls aus den Ionen $\dot{Me}$ und $\bar{X}$ entspricht. Diese Energie reicht vollkommen aus, um das Auftreten der höheren Glieder der Haupt- und Nebenserien des Alkalimetalls im Chemilumineszenzspektrum zu erklären[1]. Es ist auf Grund dieser Vermutung zu erwarten, daß je mehr Zusammenstöße die MeX^*-Zentren mit anderen Teilchen erleiden (je höher also der Druck ist), desto mehr die höheren Glieder der Serien geschwächt werden müssen. Das kommt in der Tat vor. Die Farbe des Leuchtens bei der Raumreaktion ändert sich stark mit dem Druck der Reaktionskomponenten. Ist z. B. der Druck des $HgCl_2$-Dampfes (bei der Reaktion $HgCl_2 + K, Na$) gering (einige Hundertstel Millimeter), so leuchtet die Zone hellgrün (dank der Kaliumlinien $\lambda\,5360/43$ oder $\lambda\,5340/24$, die bei der Beobachtung mit einem Taschenspektroskop am stärksten auftreten). Bei der Erhöhung des $HgCl$-Druckes bis zu etwa 2 mm Hg wird die Flamme gelb und im Spektrum der Flamme ist außer den *D*-Linien des Natriums (auf die roten Linien wurde dabei nicht geachtet) fast keine Linie zu sehen.

Herrn N. Semenoff möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an dieser Arbeit meinen innigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninstitut, 16. Juli 1027.

Über Diffusion im Schwerefelde.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 19. August 1927.)

Gegen die Berechnung der Sedimentationszeit in einer früheren Arbeit des Verfassers, sind von Weaver Einwände erhoben worden, deren Berechtigung aber nur zum Teil anerkannt werden kann. Alle früher vom Verfasser aus der Theorie gezogenen Schlüsse betreffend die Deutung einiger Versuche über Sedimentation kolloider Lösungen bleiben in Gültigkeit.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1] das Problem der Sedimentation einer Lösung unter der gleichzeitigen Wirkung von Schwere und Diffusion behandelt und die Resultate dieser Untersuchung zur Deutung gewisser Versuche über die Sedimentation kolloider Lösungen herangezogen. Hierbei ist es meiner Aufmerksamkeit entgangen, daß dasselbe Problem schon früher von Mason und Weaver[2] behandelt worden war, deren Ableitung von der meinen etwas abweicht; die Resultate beider Arbeiten stimmen aber, abgesehen von der verschiedenen Bezeichung, vollkommen überein.

Zum Zwecke der Diskussion der oben erwähnten Versuchsergebnisse habe ich l. c. eine Abschätzung der Sedimentationszeit versucht, d. h. jener Zeit, die seit dem Beginn der Sedimation verstreichen muß, damit sich der stationäre (barometrische) Endzustand annähernd herstellen kann. Aus der Betrachtung der dortselbst abgeleiteten Formeln fand ich, daß cet. par. diese Zeit dem Quadrat der Gefäßhöhe H proportional ist.

Zu demselben Zwecke hat nun bereits früher Weaver[3] ebenfalls eine Abschätzung der Sedimentationszeit vorgenommen; aus seinen Betrachtungen folgert er, daß diese Zeit der Größe H direkt proportional ist. Die wesentlichsten Überlegungen hierüber sind in einer Notiz desselben Verfassers enthalten, die sich an meine oben zitierte Publikation anschließt[4].

Der scheinbare Widerspruch kommt dadurch zustande, daß Weaver seiner Betrachtung jenen Grenzfall zugrunde legt, bei dem die von ihm mit α bezeichnete Größe, die in unserer Bezeichnungsweise gleich D/Hc ist, klein gegen Eins ist. Für diesen Grenzfall beweist er, daß die Sedimentationszeit nicht größer sein kann als die doppelte Zeit, die eine Partikel bei Abwesenheit der Brownschen Bewegung zum Durchfallen

[1] R. Fürth, ZS. f. Phys. **40**, 351, 1926.
[2] M. Mason und W. Weaver, Phys. Rev. **23**, 412, 1924.
[3] W. Weaver, ebenda **27**, 499, 1926.
[4] Derselbe, ZS. f. Phys. **43**, 296, 1927.

der Strecke H brauchen würde. In der zitierten Arbeit habe ich jedoch der Berechnung solche numerische Werte zugrunde gelegt, wie sie für die Diskussion der Versuche von Perrin, Porter usw. passen, wodurch α größer als 0,4 wird. Für solche Werte von α gilt aber die Weaversche Abschätzung natürlich nicht mehr, vielmehr kann man aus der Formel (25) dieser Arbeit leicht entnehmen, daß zur Erreichung eines von dem stationären Endzustand wenig verschiedenen Zustandes die Größe $\alpha t'$ (in der Weaverschen Bezeichnung) einen bestimmten Wert haben muß; das heißt aber nichts anderes, als daß cet. par. die Sedimentationszeit proportional H^2 ausfällt, wie ich behauptet habe. Für große α ist also die Sedimentationszeit proportional H, für kleine α proportional H^2.

Meine Abschätzung der Sedimentationszeiten für die Versuche von Perrin, Porter usw. für die α durchweg groß ist, bleibt also zu Recht bestehen und alle daraus gezogenen Schlüsse sind zutreffend. Hingegen ist, wie Herr Weaver mit Recht aussetzt, meine Angabe der Sedimentationszeit für die Versuche von Burton mit 1500 Jahren viel zu groß, vielmehr müßte, da in diesem Falle α klein gegen Eins ist, gemäß dem von mir angenommenen Werte $c = 2 \cdot 10^{-7}$ die Sedimentationszeit kleiner sein als 46 Jahre, jedenfalls aber ungleich viel größer als die Versuchsdauer von vier Monaten, mit der Burton gearbeitet hat.

Nun gilt die obige Angabe von c allerdings bloß für Gummiguttpartikel von der verwendeten Größenordnung, nicht aber für die ebenfalls von Burton benutzten Teilchen von Metallhydrosolen, die wegen ihres viel größeren spezifischen Gewichtes viel schneller fallen sollten, wodurch sich die Sedimentationszeit verkürzen würde. Weaver rechnet l. c. nach einer Angabe von Burton und Bishop[1] mit $c = 6 \cdot 10^{-5}$ cm/sec *, was ungefär 300 mal so groß ist, wie der von mir angenommene Wert, woraus sich für eine Gefäßhöhe von 96 cm[1] eine Sedimentationszeit von 37 Tagen, für eine Gefäßhöhe von 145 cm ** 56 Tage ergeben würden. Da der letztere Versuch über vier Monate ausgedehnt wurde, hätte sich also das Gleichgewicht in der Versuchszeit unbedingt eingestellt haben müssen.

Nun sind aber die von Weaver benutzten Burtonschen Angaben über die numerischen Konstanten seines Versuches sicherlich nicht zutreffend. Berechnet man sich nämlich rückwärts aus α und β Teilchenradius a und spezifisches Gewicht σ seiner Partikel, so erhält man $a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ und $\sigma = 8{,}5$ cm, was ungefähr dem spezifischen Gewicht

[1] E. F. Burton und E. Bishop, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 414, 1922.

* Berechnet aus $\beta = 1{,}6 \cdot 10^{6}$, $H = 0{,}5$.

** E. F. Burton und J. E. Currie, Phil. Mag. **47**, 721, 1924.

der unter anderem von Burton verwendeten Kupferpartikel entsprechen würde. Eine kolloide Lösung mit so großen Teilchen kann man schon als grobdispers bezeichnen und man kann sich durch einen einfachen Versuch leicht überzeugen, daß eine Lösung mit wirklich metallischen Teilchen dieser Größenordnung (Gold- oder Silbersol) auch in großen Gefäßen bei halbwegs gutem thermischen Schutz mit fast scharfer Grenze sedimentiert, und zwar um einige Zentimeter im Tag. Durch Messung dieser Fallstrecke kann man sogar, wie Westgren und Reitstötter[1] und andere gezeigt haben, die Teilchengröße solcher Lösungen sehr genau bestimmen. Da in dem Burtonschen Versuch die Fallstrecke in vier Monaten noch nicht 8 cm betragen haben kann, folgt, daß die obigen Zahlenwerte nicht richtig sein können. Wahrscheinlich waren die verwendeten Sole polydispers, d. h. sie enthielten Teilchen aller möglichen Größe nebeneinander oder die Teilchen waren nicht metallisch und hatten ein viel kleineres spezifisches Gewicht, als angenommen. Beide Umstände bedingen eine beträchtliche Erhöhung der Sedimentationszeit. Aus diesen Gründen möchte ich meine l. c. aufgestellte Behauptung, daß im Burtonschen Versuch die Sedimentationszeit die Größenordnung von vielen Jahren hat, und daß damit der negative Ausfall dieses Versuches zu erklären ist, aufrechterhalten.

Ebenso wird meine l. c. gebrachte Erklärung, daß infolge der außerordentlichen Größe der Sedimentationszeit bei feindispersen kolloiden Lösungen in großen Gefäßen keine Sedimentation beobachtet werden kann, durch den Einwand von Herrn Weaver nicht berührt.

Prag, August 1927.

---

[1] A. Westgren und J. Reitstötter, ZS. f. phys. Chem. **92**, 750, 1918.

Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen.

Von **M. Herzberger** in Wetzlar.

(Eingegangen am 4. August 1927.)

Es werden im ersten Abschnitt die charakteristischen Größen erster Ordnung für ein Strahlensystem aufgesucht. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, daß die Durchrechnung dieser Größen durch ein optisches System auf die allgemeinen Sturmschen Formeln führt, die hier neu abgeleitet werden. Im dritten Teile werden diese Formeln diskutiert und gezeigt, daß man nur in dem Falle, daß der Hauptstrahl die Achse eines Rotationssystems ist, die Nachbarstrahlen des Objekt- und Bildraums einander kollinear zuordnen kann und daß man nur in dem Falle, daß der Hauptstrahl in der Meridianebene eines Rotationssystems verläuft, eine solche Zuordnung wenigstens für Strahlen im Meridianschnitt, sowie für den Sagittalschnitt angeben kann. Der vierte und fünfte Abschnitt beschäftigt sich wesentlich mit dem Sturmschen Konoid als Bild für ein dünnes Normalensystem. Es werden neue Tatsachen angeführt, die gegen die Verwendung dieses Bildes sprechen. Unter anderem wird bewiesen, daß ein Normalensystem, dessen Strahlen eine beliebige Kurve schneiden, um diese Kurve rotationssymmetrisch angeordnet sein muß.

Die nachfolgenden Untersuchungen bilden die Ausführung von Gedanken, die ich August 1926 in Nauheim auf einer Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vorgetragen habe. Da über die Aussagen, welche man auf Grund der Durchrechnung der Größen erster Ordnung längs eines Strahles machen kann, noch Unklarheiten in der Literatur herrschen, dürfte eine Veröffentlichung gerechtfertigt sein. Gleichzeitig folgt hier eine neue Ableitung der Gesetze erster Ordnung.

I. Die Eigenschaften erster Ordnung eines unendlich dünnen Normalenbündels.

Ein unendlich dünnes zweidimensionales Strahlenbündel ist gegeben, wenn wir ein den Hauptstrahl schneidendes Flächenelement $\mathfrak{a}(u, v)$ gegeben haben, und durch jeden seiner Punkte den Einheitsvektor $\mathfrak{s}(u, v)$ in Richtung der durch ihn gehenden Geraden unseres Bündels.

$$\mathfrak{a}(u, v) + \lambda \mathfrak{s}(u, v) \tag{1}$$

stellt dann unser unendlich dünnes Bündel dar, wenn u, v in mathematischem Sinne eine Umgebung von u_0, v_0 durchläuft.

$$\mathfrak{a}(u_0, v_0) + \lambda \mathfrak{s}(u_0, v_0) \tag{2}$$

ist dann der Hauptstrahl, der Träger des unendlich dünnen Bündels.

Es sei gegeben

$$\mathfrak{a}(u_0, v_0), \quad \mathfrak{s}(u_0, v_0),$$

und die Ableitungen beider Vektoren nach (u, v)

$$\mathfrak{a}_u(u_0, v_0), \quad \mathfrak{a}_v(u_0, v_0)$$
$$\mathfrak{s}_u(u_0, v_0), \quad \mathfrak{s}_v(u_0, v_0),$$

zwischen denen selbstverständlich die Beziehungen

$$\mathfrak{s}^2 = 1, \quad \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{s}_u = \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{s}_v = 0$$

bestehen. Was kann man dann von dem unendlich dünnen Bündel aussagen?

Wir wollen unsere Untersuchung auf die für die Optik besonders wichtigen Systeme beschränken, für die die Bedingung

$$\mathfrak{a}_u \cdot \mathfrak{s}_v = \mathfrak{a}_v \cdot \mathfrak{s}_u \tag{3}$$

erfüllt ist. Diese Bedingung ist notwendig und hinreichend dafür, daß unser System ein Normalensystem ist, d. h. daß es ein Flächenelement (und damit unendlich viele) gibt, die auf allen Strahlen unseres Bündels senkrecht stehen. Man nennt diese Strahlen dann „Normalen" des Flächenelementes und kann das Flächenelement als Element einer Wellenfläche auffassen.

Was wissen wir über die Eigenschaften eines Normalensystems längs eines Strahles? Ein Spezialfall ist der folgende: Alle benachbarten Strahlen schneiden den Hauptstrahl in einem bestimmten Punkt, dem Zentrum des dünnen Bündels. Ein solches ausgeartetes Bündel wollen wir, einem Vorschlag von Lihotzky zufolge, als anazentrisch bezeichnen. Der Ausdruck anastigmatisch, der sich hierfür auch in der Literatur findet, ist nicht glücklich gewählt, worauf auch Gullstrand[1] hinweist, da man diesen Ausdruck namentlich in der Praxis für eine Eigenschaft endlicher Bündel verwendet, die eine besonders geartete Kaustik besitzen (also jedenfalls nicht in allen Teilbündeln anazentrisch sind).

Der allgemeine Fall ist der des azentrischen Bündels. Hier schneiden nur zwei Nachbarstrahlen den Hauptstrahl; man kann beweisen, daß im Falle des Normalensystems die beiden Ebenen, die durch Hauptstrahl und diese beiden ausgezeichneten Nachbarstrahlen gehen — die sogenannte Hauptschnitte —, einen rechten Winkel miteinander bilden. Alle übrigen Strahlen liegen windschief zum Hauptstrahl.

Seien[2]

$$\mathfrak{a} + \frac{1}{\varrho_1}\mathfrak{s}, \quad \mathfrak{a} + \frac{1}{\varrho_2}\mathfrak{s}, \tag{4}$$

---

[1] Ann. d. Phys. **18**, 941, 1905.

[2] Im Gegensatz zur Arbeit des Verfassers (Crelles Journ. 1927 „Untersuchungen über die Eigenschaften erster Ordnung von reellen Strahlensystemen"), verwende ich hier, einem Brauch der optischen Literatur folgend, die griechischen Lettern ϱ und τ für reziproke Längen.

die Schnittpunkte der beiden benachbarten ausgezeichneten Strahlen. Die Größen ϱ_1 und ϱ_2 bezeichnen wir dann als die beiden Hauptkrümmungen unseres Strahlensystems in bezug auf die Ausgangsfläche (hierbei ist zu beachten, daß im Gegensatz zur Flächentheorie das Flächenelement, von dem wir ausgehen, nicht senkrecht zum Hauptstrahl zu stehen braucht).

Betrachten wir eine beliebige andere Ebene durch unseren Hauptstrahl; sie bilde mit dem ersten Hauptschnitt einen Winkel β. Sie schneidet das Ausgangsflächenelement in einem Linienelement, das außer dem Punkt $\mathfrak{a}$ noch Punkt $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ enthält. Den im Punkt $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ beginnenden Strahl kann ich auf diese Ebene projizieren, dann schneidet die Projektion den Hauptstrahl in der Entfernung $\frac{1}{\varrho}$. Aus Sätzen der Strahlengeometrie[1] folgt für

$$\varrho = \frac{d\mathfrak{a} \,.\, d\mathfrak{s}}{(\mathfrak{s} \times d\mathfrak{a})^2}, \tag{5}$$

wobei unter $d\mathfrak{s}$ der Zuwachs des Strahlenvektors im Punkte $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ verstanden ist.

Für ϱ gilt auch noch folgende Beziehung

$$\varrho = \varrho_1 \cos^2 \beta + \varrho_2 \sin^2 \beta. \tag{6}$$

Von Bedeutung für das Strahlensystem (siehe die soeben zitierte Arbeit) ist noch der Ausdruck

$$\tau = \frac{(d\mathfrak{a}, \mathfrak{s}, d\mathfrak{s})}{(\mathfrak{s} \times d\mathfrak{a})^2}. \tag{7}$$

τ stellt gewissermaßen die Abweichung des Teilsystems von der Abwickelbarkeit dar. Man kann τ als eine Art Windung im übertragenen Sinne bezeichnen. Nur für die ausgezeichneten Ebenen, die die Nachbarstrahlen enthalten ($\beta = 0$ bzw. $\beta = \pi/2$) verschwindet τ. Durch ϱ_1, ϱ_2 und β läßt sich τ folgendermaßen darstellen:

$$\tau = (\varrho_1 - \varrho_2) \sin 2\beta. \tag{8}$$

Unser Strahlensystem ist in bezug auf alle Eigenschaften erster Ordnung gegeben, wenn ich drei Größen kenne, z. B. ϱ_1, ϱ_2 und den Winkel β, den eine feste Ebene (man nimmt dazu i. a. die sogenannte Meridianebene, d. h. die Ebene durch Strahl und Normale des Flächenelementes, von dem man ausging) mit dem ersten Hauptschnitt bildet.

Man kann aber auch die Krümmung ϱ_m in der Meridianebene, die Krümmung ϱ_s in der darauf senkrechten, sogenannten Sagittalebene und z. B. die Windung τ_m in der Meridianebene als Koordinaten nehmen.

[1] Siehe M. Herzberger, Crelles Journ. 1927

Da die letzteren Koordinaten sich bei der Brechung leicht durchrechnen lassen, folgen hier die Umrechnungsformeln.

$$\left.\begin{aligned} \varrho_m &= \varrho_1 \cos^2 \beta_m + \varrho_2 \sin^2 \beta_m, \\ \varrho_s &= \varrho_1 \sin^2 \beta_m + \varrho_2 \cos^2 \beta_m, \\ \tau_m &= (\varrho_1 - \varrho_2) \sin 2\beta_m. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und umgekehrt:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\beta_m &= \frac{\varrho_m - \varrho_s}{\tau_m}, \\ \varrho_1 &= \frac{\varrho_m + \varrho_s}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(\varrho_m - \varrho_s)^2 + \tau_m^2}, \\ \varrho_2 &= \frac{\varrho_m + \varrho_s}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(\varrho_m - \varrho_s)^2 + \tau_m^2}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Bei den Formeln (9) und (10) ist nur vorausgesetzt, daß die beiden (durch m und s bezeichneten) Ebenen aufeinander senkrecht stehen. Sie behalten ihre Gültigkeit, auch wenn es sich nicht um Meridional- und Sagittalebene handelt.

II. Die Formeln von Sturm.
Brechung an einer beliebigen Fläche.

Die Gesetze der Brechung kann man am einfachsten folgendermaßen ableiten. Als Ausgangsflächenelement $\mathfrak{a}(u, v)$ nehmen wir ein Element der brechenden Fläche. Sei $\mathfrak{s}(u, v)$ die Richtung der einfallenden Strahlen, $\mathfrak{s}'(u, v)$ die der gebrochenen Strahlen, $\mathfrak{o}(u, v)$ die Richtung der Flächennormalen, n bzw. n' die Brechungsexponenten im Objekt- bzw. im Bildraum. (Falls wir die Reflexion untersuchen wollen, brauchen wir in den Formeln nur $n' = -n$ zu setzen.) Dann läßt sich das gewöhnliche Brechungsgesetz in der Form

$$n'\mathfrak{s}' - n\mathfrak{s} = \Gamma\mathfrak{o} \tag{11}$$

schreiben, wo Γ, die sogenannte astigmatische Konstante, sich folgendermaßen durch Einfallswinkel (i) und Austrittswinkel (i') ausdrückt:

$$\Gamma = n' \cos i' - n \cos i. \tag{12}$$

Man wähle die Koordinaten so, daß $\mathfrak{a}_u$ in der Meridianebene (Einfallsebene) liegt, $\mathfrak{a}_v$ senkrecht dazu; da $\mathfrak{o}$ Flächennormale ist, gilt

$$\mathfrak{a}_u\mathfrak{o} = \mathfrak{a}_v\mathfrak{o} = 0, \tag{13}$$

$$\mathfrak{a}_u\mathfrak{o}_v = \mathfrak{a}_v\mathfrak{o}_u. \tag{14}$$

Wir differenzieren (11) nach u und v und multiplizieren mit $\mathfrak{a}_u$ bzw. $\mathfrak{a}_v$, dann erhält man aus (11) die vier Beziehungen zwischen den Größen erster Ordnung eines Strahlensystems.

$$n'\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}'_u - n\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}_u = \Gamma\mathfrak{a}_u\mathfrak{o}_u, \tag{15a}$$

$$n'\mathfrak{a}_v\mathfrak{s}'_u - n\mathfrak{a}_v\mathfrak{s}_u = \Gamma\mathfrak{a}_v\mathfrak{o}_u = \Gamma\mathfrak{a}_u\mathfrak{o}_v = n'\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}'_v - n\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}_v, \tag{15b}$$

$$n'\mathfrak{a}_v\mathfrak{s}'_v - n\mathfrak{a}_v\mathfrak{s}_v = \Gamma\mathfrak{a}_v\mathfrak{o}_v. \tag{15c}$$

Aus dem mittelsten Gleichungspaar folgt sofort der Satz:

Satz von Malus-Dupin[1]. Bei Brechung und Reflexion an einer beliebigen Fläche behält ein Normalensystem seine Normaleneigenschaft.

Denn nach (3) ist die Bedingung dafür, daß das eintreffende System Normalensystem ist,

$$\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}_v = \mathfrak{a}_v\mathfrak{s}_u,$$

dann folgt aber aus (14), Gl. (2):

$$\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}'_v = \mathfrak{a}_v\mathfrak{s}'_u,$$

also die Normaleneigenschaft für das gebrochene System.

Wir haben also jetzt nun die Gleichungen, die den Übergang zwischen den Größen erster Ordnung herstellen. Es sind, wie wir bald erkennen werden, die unter dem Namen Sturmsche Formeln[2] bekannten Beziehungen. Aus (5) und (7) finden wir:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{a}_u\mathfrak{s}_u &= \varrho_m(\mathfrak{s}\times\mathfrak{a}_u)^2,\\ \mathfrak{a}_v\mathfrak{s}_v &= \varrho_s(\mathfrak{s}\times\mathfrak{a}_v)^2,\\ (\mathfrak{a}_u\mathfrak{s}\mathfrak{s}_u) &= \tau_m(\mathfrak{s}\times\mathfrak{a}_u)^2. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Aus der Bedeutung des Vektorprodukts folgen dann aus Gl. (15a), und (15c) nach Beseitigung des gemeinsamen Faktors die ersten beiden Sturmschen Formeln:

$$\left.\begin{aligned} n'\cos^2 i'\,\varrho_m - n\cos^2 i\,\varrho_m &= \Gamma P_m,\\ n'\varrho'_s - n\varrho_s &= \Gamma P_s, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

da $\measuredangle(\mathfrak{s}\mathfrak{a}_u) = 90^0 - i$, $\measuredangle(\mathfrak{s}\mathfrak{a}_v) = 90^0$ ist.

Aber auch Gl. (15b) kann man leicht umformen. Der Vektor $\mathfrak{a}_v$ steht senkrecht auf der Meridianebene, man kann deshalb setzen:

$$\mathfrak{a}_v = \alpha(\mathfrak{a}_u\times\mathfrak{s}) = \beta(\mathfrak{a}_u\times\mathfrak{s}') = \gamma(\mathfrak{a}_u\times\mathfrak{o}). \tag{18}$$

Durch Quadrieren findet man

$$\gamma = \alpha\cos i = \beta\cos i',$$

---

[1] Zur Geschichte dieses Satzes s. Czapski-Eppenstein, Grundzüge der Theorie der opt. Instrumente, S. 20. Leipzig, J. A. Barth, 1924 (zitiert Cz.).

[2] Zur Geschichte der Sturmschen Formeln, siehe Cz. S. 135/36.

setzen wir das in (15b) ein, so ergibt sich

$$\frac{n'}{\cos i'}(\mathfrak{a}_u \mathfrak{s}' \mathfrak{s}'_u) - \frac{n}{\cos i}(\mathfrak{a}_u \mathfrak{s} \mathfrak{s}_u) = \Gamma(\mathfrak{a}_u \mathfrak{o} \mathfrak{o}_u)$$

oder unter Benutzung von (16):

$$n' \cos i' \tau'_m - n \cos i \tau_m = \Gamma T_m, \tag{19}$$

also die dritte Sturmsche Formel. Will man weiter durchrechnen, so ergeben die Formeln (10) die sogenannten „Brennpunkte" des gebrochenen Strahlensystems sowie den Winkel β'_m, die Neigung der Einfallsebene gegen die Hauptschnitte. Man bestimme nun die Neigung des Hauptschnittes gegen die nächste Einfallsebene, die Entfernungen der beiden Brennpunkte vom nächsten Durchstoßpunkt und gewinnt aus (9) die zur Weiterrechnung erforderlichen Größen.

Man kann die Sturmschen Formeln (17) und (19) auch in eine nicht unhandliche Formel zusammenfassen, auf die ich schon einmal vor etwa zwei Jahren auf einer Sitzung der Gesellschaft für angewandte Optik hingewiesen habe.

Sei $d\mathfrak{a}$ irgend eine tangentiale Richtung auf der brechenden Fläche, $P_{d\mathfrak{a}}$ bzw. $\varrho_{d\mathfrak{a}}$, $\varrho'_{d\mathfrak{a}}$, die reziproken Entfernungen der Projektionen der im Punkt $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ mündenden Strahlen auf die Ebene durch Strahl $\mathfrak{s}$ und Fortschreitungsrichtung $d\mathfrak{a}$, dann gilt

$$n' \sin^2(\mathfrak{s}' d\mathfrak{a})\, \varrho'_{d\mathfrak{a}} - n \sin^2(\mathfrak{s} d\mathfrak{a})\, \varrho_{d\mathfrak{a}} = \Gamma P_{d\mathfrak{a}}. \tag{20}$$

Als besonderen Fall müßte man eigentlich noch den Fall der streifenden Inzidenz ($i' = 90^0$) behandeln. Hier lassen sich erst unter Benutzung der Größen zweiter Ordnung eingehendere Aussagen machen[1]. Die Größen erster Ordnung geben nur folgendes:

In der Meridianebene liegt allein der einfallende Strahl; das austretende Strahlensystem ist also eindimensional (physikalisch gesprochen energielos). Im Sagittalschnitt bleibt Gl. (17) gültig; aus (19) folgt:

$$\tau'_m = \tau_m. \tag{21}$$

III. Die Abbildung der Umgebung eines Strahles durch ein optisches System.

Unter der Umgebung eines Strahles in einem optischen System wollen wir im folgenden die Gesamtheit aller Strahlen verstehen, die einem beliebigen unendlich dünnen Bündel um diese Strahlen angehören können.

[1] Siehe A. Gullstrand, Die reelle optische Abbildung. Kungl. Svenska Vetersk. Handl. **41**, 3, 1906.

Wir wollen einmal untersuchen, was für Aussagen man auf Grund der in Teil II gewonnenen Sätze über die Gesamtheit dieser Strahlen machen kann. Zu diesem Zwecke wollen wir zuerst einige spezielle Fälle behandeln.

1. Der Hauptstrahl bildet die Achse eines Rotationssystems. In diesem Falle ist $i = i' = 0$; $P_s = P_m$ und T_m ist gleich Null. Aus den Sturmschen Formeln wird dann

$$\left.\begin{aligned} n'\varrho'_m - n\varrho_m &= (n'-n)P, \\ n'\varrho'_s - n\varrho_s &= (n'-n)P, \\ n'\tau'_m &= n\tau_m. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Wir sehen also, ein anazentrisches Bündel (für ein solches gilt $\varrho_m = \varrho_s$ und $\tau_m = 0$) bleibt nach der Brechung anazentrisch. Aus (22) folgt, daß man die Punkte auf der Achse vor und nach jeder Brechung kollinear aufeinander beziehen kann. Da also jeder Brechung eine kollineare Abbildung zugeordnet werden kann, so besteht auch zwischen den Punkten vor der ersten Brechung (Objektraum) und nach der letzten Brechung (Bildraum) eine kollineare Zuordnung; alle Strahlen, die von einem Punkte der Achse ausgehen, werden wieder in einem Punkte der Achse vereinigt. Es gelten die bekannten Gesetze, die Gauß[1] zur Grundlage seiner dioptrischen Untersuchungen gemacht hat.

Haben wir auf der Objektseite ein azentrisches Strahlenbündel, so bleibt dasselbe nach jeder Brechung azentrisch, die Hauptschnitte bleiben konstant und die in jedem Hauptschnitt gelegenen Strahlen werden wieder für sich nach den Gesetzen der Kollineation abgebildet.

Über die Abbildung eines windschiefen, nicht die Achse schneidenden Strahles kann man nur weniger exakte Aussagen machen, auch wenn er im Sinne unserer Untersuchungen in der Nähe der Achse liegt. Hier gilt streng nur Formel (20), die etwas aussagt über die Projektion des einfallenden und gebrochenen Strahles auf die Ebene durch Achse und Durchstoßpunkt mit der Fläche.

Wir können also folgendes aussagen: Jeder Achsenpunkt wird durch alle durch ihn im Gaußschen Raume gehenden Strahlen vollständig wieder in einem Punkte abgebildet.

Von jedem außeraxialen Punkte des Gaußschen Raumes können wir aus den Gesetzen erster Ordnung längs der Achse nur ersehen, daß alle

[1] C. F. Gauß, Dioptrische Untersuchungen. Werke V, S. 273—276.

durch ihn im Gaußschen Raume gehenden Meridianstrahlen sich wieder in einem Punkte des Bildraums vereinigen[1].

Diese Abbildungen sind kollinear; daraus folgt in bekannter Weise der Lagrange-Helmholtzsche Satz. Sei A ein Punkt der Achse eines Rotationssystems, B ein Punkt in der Nachbarschaft, sei dl die Länge von AB, umgekehrt dl' die Länge der Bilder $A'B'$. Bilde AB bzw. $A'B'$ mit dem abbildenden Strahl den Winkel v, bzw. v', habe ein im Gaußschen Raume in der Ebene durch B und Achse gehendes Bündel den Öffnungswinkel dw, so gilt die Gleichung

$$n\,dl\sin v\,dw = n'dl'\sin v'dw', \tag{23}$$

eine Formel, die sich einfach aus den Tatsachen der kollinearen Abbildungen ableiten läßt.

2. Der Hauptstrahl schneide die Achse eines Rotationssystems. Dann behält er diese Eigenschaft nach jeder Brechung, da die Einfallsebene immer mit der Ebene durch Strahl und Achse zusammenfällt. In diesem Falle lauten die Sturmschen Formeln:

$$\left.\begin{aligned} n'\cos^2 i'\varrho'_m - n\cos^2 i\,\varrho_m &= \Gamma P_m,\\ n'\varrho'_s - n\,\varrho_s &= \Gamma P_s,\\ n'\cos i'\tau'_m - n\cos i\,\tau_m &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Wir sehen, ein anazentrisches System im Objektraum wird schon nach der ersten Brechung azentrisch; aber aus $\tau_m = 0$ folgt $\tau'_m = 0$, d. h. die Meridianebene bleibt immer Hauptschnitt. Den zweiten Hauptschnitt erhalten wir also, wenn wir durch den jeweiligen Strahl eine Ebene senkrecht zur Meridianebene legen, die sogenannte Sagittalebene. Lasse ich den Ausgangspunkt auf dem Hauptstrahl wandern, so wandern auch die beiden Bildpunkte, aber die Hauptschnitte bleiben konstant.

Daraus ergibt sich, sowie aus der Form der Gl. (24), daß sowohl die Strahlen in der Meridianebene als auch die Strahlen in den Sagittalebenen einander kollinear zugeordnet sind. Es gilt also auch, sowohl in der Meridianebene bei der Abbildung durch Meridianstrahlen, als auch in der Sagittalebene bei Abbildung durch Sagittalstrahlen der Lagrange-Helmholtzsche Satz.

In anderen Ebenen gibt es im allgemeinen keine Art Abbildung auch eines Nachbarpunktes. Die Bildstrahlen verlaufen nach der Brechung

[1] Natürlich folgt schon aus Symmetriebetrachtungen, daß sogar in einem von der Achse endlich entfernten Punkt eine punktförmige Vereinigung der Sagittalstrahlen erfolgt, die sogar von höherer Ordnung ist, als die der Meridianstrahlen. Doch läßt sich im allgemeinen nicht die Gültigkeit einer kollinearen Zuordnung der Bild- und Objektstrahlen mehr nachweisen.

im allgemeinen windschief zum Hauptstrahl, und man kann nur mehr die Bündel als ganze, nicht die einzelnen Strahlen einander zuordnen.

Zu diesem Falle gehören auch Strahlen, die Nichtrotationssysteme, z. B. Prismen, gekreuzte Zylinder usw. so schneiden, daß sie immer in einem Hauptschnitt der brechenden Fläche liegen ($\tau_m = 0$).

3. Der allgemeine Fall. Der Hauptstrahl schneide die brechende Fläche so, daß die Einfallsebene nicht mit einem Hauptschnitt der brechenden Fläche übereinstimmt; oder das einfallende Strahlenbündel sei azentrisch und seine Hauptschnitte stimmen nicht mit dem Hauptschnitt der brechenden Fläche überein. Dann tritt die dritte Sturmsche Formel in Wirksamkeit:

$$n' \cos \tau'_m - n \cos i \tau_n = \Gamma T_m.$$

Aus Formel (10a)

$$\operatorname{tg} 2\beta'_m = \frac{\varrho'_m - \varrho'_s}{\tau'_m}$$

erkennt man, daß auch bei konstantem Winkel des Hauptschnitts gegen die Einfallsebene bei den gebrochenen Bündeln der Winkel β'_m mit der Lage der Brennpunkte sich ändert. Man kann also nicht mehr eine objektseitige Ebene Strahl für Strahl einer bildseitigen Ebene zuordnen. Die Abbildung ist im allgemeinen keine Kollineation mehr, und auch der Lagrange-Helmholtzsche Satz verliert seine Bedeutung. Längs eines solchen Hauptstrahls gibt es im allgemeinen keine Abbildung eines noch so kleinen Linienelements.

Dieser Fall tritt schon ein, wenn ich ein dünnes Bündel betrachte, das einen Hauptstrahl umgibt, der an zwei Kugelflächen windschief gebrochen wird.

Man kennt nur am Ende der Durchrechnung die Lage der Hauptschnitte und die Lage der Brennpunkte, die einem vom Objektpunkt ausgehenden Bündel entsprechen, ist jedoch nicht imstande, die einzelnen Strahlen einander zuzuordnen.

IV. Der Lippichsche Satz.

Bei unseren Untersuchungen ist ein Satz nicht erwähnt, der in der optischen Literatur eine gewisse Rolle spielt.

Satz von Lippich[1]. Projiziert man zwei konjugierte Strahlen, die einem Strahle unendlich benachbart sind, der in einem Hauptschnitt einer brechenden Fläche liegt, auf den Tangential- bzw. Sagittalschnitt, so sind die Projektionen optisch konjugiert.

[1] F. Lippich, Wiener Denkschr. **38**, 163—192, 1877, s. auch Cz. S. 128.

Wir haben die Erwähnung dieses Satzes unterlassen, weil er selbst in dem unendlich dünnen Raume um den Hauptstrahl nicht streng gültig ist. Er ist richtig nur unter der Voraussetzung, daß alle Strahlen, die durch einen Punkt im Hauptschnitt gehen, im Bildraum wieder durch einen Punkt gehen, eine Aussage, die, wie wir gesehen haben, nicht allgemein zulässig ist. Die Beweise gehen entweder von der eben als nicht zulässig angegebenen Voraussetzung aus, oder von dem auch schematisierten Bilde, daß man sich ein unendlich dünnes Strahlenbündel als ein Bündel denken kann, das aus der Gesamtheit aller Geraden besteht, die zwei unendlich kleine Geradenelemente schneiden, die in den Brennpunkten auf den Strahlen senkrecht stehen und in den beiden Hauptschnitten liegen.

Die Ungenauigkeit dieses Bildes ist schon wiederholt gerügt worden, am eingehendsten von A. Gullstrand[1], aber es findet sich immer noch in der optischen Literatur. Seine Wirksamkeit beruht wohl auf folgendem richtigen Satz von Kummer.

Satz von Kummer. Schneide ich ein unendlich dünnes Normalenbündel durch eine Anzahl von Wellenflächen, so sind die Querschnitte in jedem Punkte proportional der Entfernung von beiden Brennpunkten. (Der Flächeninhalt wird also in den Brennpunkten von höherer als zweiter Ordnung klein).

Ein Satz, der aus den Eigenschaften dünner Bündel evident folgt.

V. Strahlenbündel, die eine Kurve schneiden.

Zur näheren Klärung dieser Frage wollen wir an dieser Stelle zwei einfache, meines Wissens noch nicht bekannte Sätze über Normalenbündel folgen lassen.

Satz 1[2]. Schneiden alle Strahlen eines zweifach unendlichen Normalenbündels eine Gerade, so bilden alle Strahlen, die durch einen bestimmten Punkt dieser Geraden gehen, mit derselben einen konstanten Winkel (d. h. die zugehörigen Wellenflächen sind Rotationsflächen mit der Geraden als Rotationsachse).

Dieser Satz läßt sich folgendermaßen beweisen. Nehmen wir als Variable den Winkel u, den ein beliebiger Strahl s mit der Geraden, deren Richtung $\mathfrak{e}$ sei, bilde, und die Neigung φ der Ebene durch Strahl und Geraden mit einer festen Ebene, dann läßt sich das Geradensystem

[1] Siehe z. B. A. Gullstrand, Naturw. **14**, 653—664, 1926, Heft 28.

[2] Auf diese Tatsache bin ich durch meinen Kollegen Lihotzky aufmerksam gemacht worden.

so schreiben. Ein beliebiger Strahl gehe aus von dem Punkte $\mathfrak{x}$, wo $\mathfrak{x}$ eine Funktion von u und φ ist. Dann werden die Komponenten von

$$\left.\begin{array}{lccc} \mathfrak{s}(u,\varphi): & \sin u\cos\varphi, & \sin u\sin\varphi, & \cos u \\ \mathfrak{a}(u,\varphi): & 0, & 0, & \mathfrak{x}(u,\varphi) \end{array}\right\} \tag{25}$$

und

$$\left.\begin{array}{lccc} \mathfrak{a}_u: & 0 & 0 & \mathfrak{x}_u \\ \mathfrak{a}_\varphi: & 0 & 0 & \mathfrak{x}_\varphi \\ \mathfrak{s}_u: & \cos u\cos\varphi, & \sin u\sin\varphi, & -\sin u \\ \mathfrak{s}_\varphi: & -\sin u\sin\varphi, & \sin u\cos\varphi, & 0 \end{array}\right\} \tag{26}$$

Die Bedingung dafür, daß unser System Normalensystem ist, lautet

$$\mathfrak{a}_u\,\mathfrak{s}_\varphi = \mathfrak{a}_\varphi\,\mathfrak{s}_u,$$

also

$$-\mathfrak{x}_\varphi \sin u = 0,$$

d. h.

$$\mathfrak{x}_\varphi = 0,$$

d. h. $\mathfrak{x}$ ist eine Funktion von u allein; alle im Punkte $\mathfrak{x}$ schneidenden Strahlen bilden mit der Hauptgeraden den gleichen Winkel u.

Es gilt sogar:

Satz 2. Schneiden alle Strahlen eines endlichen Normalensystems eine Kurve, so bilden alle Strahlen, die durch einen Punkt der Kurve gehen, mit der Kurventangente im Durchstoßpunkt gleiche Winkel.

Der Beweis stimmt wörtlich mit dem soeben gegebenen überein, wenn man unter u den Winkel gegen die Kurventangente versteht, unter φ den Winkel z. B., den die Ebene durch Strahl und Kurventangente mit der Tangentialebene im betrachteten Punkte bildet.

Aus den soeben bewiesenen Sätzen folgt nun, daß es gar kein endlich ausgedehntes Normalensystem geben kann, das durch zwei Gerade oder auch nur durch zwei Kurven geht. Es ist deshalb auch für unendlich dünne Bündel ein solches Bild nur mit größter Vorsicht zu benutzen. Nur in rotationssymmetrischen Bündeln können endliche Linienstückchen vorkommen, die von allen Strahlen getroffen werden und dort steht, wie man sich sofort klar macht, die hier allein vorkommende Brennlinie ganz und gar nicht allgemein senkrecht auf dem Hauptstrahl.

Durch die Angaben erster Ordnung längs eines Strahles wird eben nichts ausgesagt über etwa vorhandene Brennlinien, das einzige, was durch die Eigenschaften erster Ordnung bestimmt wird, sind die Lage der Brennpunkte und der beiden zueinander senkrechten Hauptschnitte des Normalenbündels.

Wetzlar, Optische Werke E. Leitz, 15. Juli 1926.

Einfluss von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten.

1. Teil.

Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom?[1]

Von **J. R. Katz** in Amsterdam.

(Eingegangen am 28. Juli 1927.)

Für eine fruchtbare nähere Ausarbeitung der Theorie der Röntgenspektra von Flüssigkeiten fehlt ein genügend großes Beobachtungsmaterial. Verfasser (zusammen mit einigen Mitarbeitern) hat bei einigen Hunderten reiner Substanzen, bei denen die Form des Moleküls annähernd bekannt ist, das Röntgenspektrum im flüssigen Zustande und seinen Zusammenhang mit der Form der Moleküle studiert. In dieser ersten Abhandlung wurde — bei einer größeren Reihe von Substanzen, die bloß einen einzigen intensiven Ring aufweisen — die Größe dieses Ringes bestimmt und geprüft, ob man den Durchmesser desselben aus dem mittleren Abstande der Moleküle berechnen kann. Es können zwei Grenzgesetze für die Beziehung beider Größen auftreten, dazwischen liegen die anderen Fälle.

§ 1. Im Jahre 1922 hat W. H. Keesom[2] bei einigen Flüssigkeiten gefunden, daß man den Durchmesser des intensivsten Flüssigkeitsringes aus dem Molekularvolum der Flüssigkeit berechnen kann. Er berechnete aus dem Durchmesser dieses Ringes den mittleren Abstand a zweier benachbarter Diffraktionszentren nach der Formel

$$a = \frac{1}{2 \times 0{,}814} \frac{\lambda}{\sin \frac{\vartheta}{2}} = \frac{1}{0{,}814} \cdot d_{\text{Bragg}}. \qquad (1)$$

Sind die Zentren der Moleküle aufzufassen als die Diffraktionszentren, so ergibt sich für den mittleren Abstand der Zentren zweier benachbarter Moleküle in Å.-E. (M = Molekulargewicht, d = Dichte), im Falle einer dichtesten Packung kugelförmiger Moleküle:

$$b = 1{,}33 \sqrt[3]{\frac{M}{d}}. \qquad (2)$$

[1] Vorgetragen am 20. April 1927 vor der Niederländischen Naturforscherversammlung zu Amsterdam. Kurzes Referat dieses Vortrags in Chemiker-Zeitung **51**, 381, Mai 1927. Die in Nature vom 23. April 1927 (**119**, 601) erschienene kurze Notiz von C. V. Raman und C. M. Sogani, in der diese Autoren den Einfluß der Form der Moleküle auf das Röntgenbild der Flüssigkeiten studieren, freilich in einer ganz anderen Art, nämlich in der Schärfe des Ringes, wurde mir erst nachher bekannt.

[2] W. H. Keesom, Physica **2**, 118, 1922; W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922 und **26**, 112, 1923; siehe auch C. V. Raman, Nature **111**, 185, 1923.

Bei den wenigen von Keesom untersuchten Substanzen stimmten nun die Werte von a und b innerhalb der Beobachtungsfehler überein; es läßt sich daher dort der Durchmesser des Flüssigkeitsringes aus dem Molekularvolum berechnen.

Die folgende Tabelle[1] gibt eine Übersicht über die bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten, bei denen diese Beziehung gut stimmt. Die Unsicherheit in dem Werte von a mag, wegen der Breite des Ringes, 0,1 bis höchstens 0,15 Å.-E. betragen.

Flüssigkeit	a	b	Beobachter
Argon	4,0	4,1	Keesom und de Smedt
Quecksilber	$3{,}4_5$	$3{,}2_5$	J. A. Prins
Sauerstoff	$4{,}0_5$	4,0	Keesom und de Smedt
Stickstoff	$4{,}4_5$	4,4	„ „ „ „
Wasser	$3{,}7_5$	3,6	„ „ „ „
Ameisensäure	4,5	4,5	„ „ „ „
Äthylalkohol	5,0	5,2	„ „ „ „
Benzol	6,0	5,9	„ „ „ „
Tetrachlorkohlenstoff	$6{,}0_5$	$6{,}0_5$	—
Glycerin	$5{,}5_5$	$5{,}3_5$	—

Die Übereinstimmung ist bei den obengenannten Flüssigkeiten tatsächlich eine recht gute.

Keesoms Versuche legen den Schluß nahe, daß in diesen Flüssigkeiten, wegen der starken Raumbeschränkung, doch eine gewisse Regelmäßigkeit in der mittleren Lage der Moleküle besteht; und daß der mittlere Abstand der Moleküle — und zwar im besonderen die der Zentren der Moleküle — die Identitätsperiode für den intensivsten Ring der Flüssigkeiten abgibt. Besonders stark spricht für diese Annahme auch die wichtige Tatsache, daß Flüssigkeiten, deren Molekül bloß ein Atom enthält (Argon, Quecksilber), dennoch einen Ring von ganz ähnlicher Art und Größe wie die aus vielen Atomen zusammengesetzten Moleküle (z. B. Benzol) geben; zu bemerken ist, daß Argon und Quecksilber eben zu denjenigen Flüssigkeiten gehören, bei denen die Beziehung $a = b$ zutrifft.

De Smedt[2] erweiterte diese Untersuchungen im Jahre 1924 durch einige Messungen an anderen organischen Flüssigkeiten, fand aber dort eine schlechte Übereinstimmung zwischen den Werten von a und von b. Auch andere Autoren haben Messungen beschrieben, welche mit der Beziehung Keesoms schlecht verträglich sind. Zwar stimmt die

[1] J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.
[2] J. de Smedt, Bull. de Belg. **10**, 366, 1924.

Größenordnung des beobachteten Ringes noch annähernd mit der berechneten überein. Aber die Abweichungen sind viel größer als die Beobachtungsfehler. Die folgende Tabelle bringt einige dieser Versuchsergebnisse[1]:

Flüssigkeit	a	b	Beobachter
Schwefelkohlenstoff	$3{,}7_5$	5,2	Keesom und de Smedt[2]
n-Octan	$6{,}1_5$	7,2	Hewlett[3]
Mesitylen	$7{,}7_5$	$6{,}8_5$	„ [3]
Methylenjodid	$5{,}0_5$	5,7	— [4]
Acetaldehyd	4,8	5,1	de Smedt
Äthylacetat	5,3	6,6	„ „
Buttersäure	5,3	$6{,}4_5$	„ „

Flüssigkeit	a	b	Beobachter
Paraldehyd	4,7	6,7	de Smedt
Benzaldehyd	5,6	6,2	„ „
Benzylbenzoat	5,9	$7{,}6_5$	„ „

Endlich habe ich bei der Untersuchung von amorphen hochmolekularen Substanzen (wie Eiweißkörpern, Polysacchariden, Fetten, Lipoiden, Kautschuk), bei denen das Molekulargewicht wenigstens 300, in gewissen Fällen bis zu 60000 beträgt, Ringe gefunden, deren Durchmesser von der gleichen Größenordnung ist wie bei den einfachsten organischen Flüssigkeiten (wie Ameisensäure, Benzol, Äthylalkohol usw.). Beim Triolein z. B., dessen Molekulargewicht 885 beträgt, fand ich $a = 5{,}6$ Å.-E., $b = 13{,}2$ Å.-E., beim Hämoglobin, dessen Molekulargewicht (wenigstens) 16000 ist (da das Molekül wenigstens ein Atom Eisen enthalten muß), fand ich $a =$ etwa 5,6 Å.-E., $b = 30$ Å.-E.[5].

[1] Bei einigen der in der Literatur erwähnten Substanzen, z. B. bei Äthyläther, Äthylacetat und besonders beim Benzaldehyd, ist der Ring meiner Erfahrung nach breiter als bei gewöhnlichen Substanzen. Ist er hier noch als einfacher Ring zu betrachten? Fallen hier nicht zwei Interferenzen verschmelzend übereinander? Dieser Unterschied in der Breite des Ringes wird in den obigen Rechnungen ungenügend berücksichtigt.

[2] l. c.

[3] Phys. Rev. **20**, 688, 1922. Bei der Nachprüfung fand ich bei n-Octan für a den Wert 5,6.

[4] Angeführt nach J. A. Prins, l. c.

[5] Diese Substanz scheidet sich zwar in anscheinend gut ausgebildeten Kriställchen ab, aber dieselben geben doch ein „amorphes Röntgenspektrum" (siehe über die mögliche Erklärung z. B. J. R. Katz, Ergeb. d. exakt. Naturw. **3**, 361, 1924).

Hier versagt die Keesomsche Beziehung offenbar gänzlich. Ebenso hat Kautschuk einen Ring mit $a = 6{,}0$ Å.-E., während das Molekulargewicht meistens als sehr hoch angenommen wird[1].

Offenbar ist die Sachlage die, daß bei gewissen Substanzen die Beziehung $a = b$ recht gut stimmt, bei anderen nicht besonders gut, bei gewissen anderen Substanzen überhaupt nicht. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, zu untersuchen, von welchen Umständen es abhängt, ob eine Substanz der ersten, der zweiten oder der dritten Kategorie angehört.

Von vornherein mußte an die Möglichkeit gedacht werden, daß die Form der Moleküle hier eine ausschlaggebende Rolle spielen könnte. Denn sowohl bei der Ableitung der Formel für a wie für b wird die Form der Moleküle, falls sie sehr ausgeprägt ist (z. B. viele Male so groß in der Längenrichtung wie senkrecht dazu), das Ergebnis der Rechnungen wesentlich beeinflussen. Bei der Ableitung der Formel wurde an kugelförmige Moleküle gedacht.

§ 2. Die Größe des intensivsten amorphen Ringes in homologen Reihen. Am leichtesten zugänglich sind hier die Alkohole und die einbasischen Säuren; sie sind bis zu vielen Kohlenstoffatomen bei Zimmertemperatur flüssig. Die normalen Alkohole haben die Zusammensetzung $CH_3.(CH_2)_n.OH$, die normalen Säuren die Zusammensetzung $H.(CH_2)_n.C\lessdot^{O}_{OH}$, wo n Null oder eine ganze positive Zahl sein kann. Daß die Alkohole und Säuren „assoziert" sind, würde nach dem oben erwähnten Versuchsmaterial wahrscheinlich für die hier diskutierte Frage nach dem Durchmesser des intensivsten Ringes nicht viel zu bedeuten haben. Denn so typisch assozierende Flüssigkeiten wie Wasser, Äthylalkohol und Ameisensäure, gehören zu den Substanzen, an denen Keesom seine Beziehung gefunden hat. Übrigens sind die Kohlenwasserstoffe (Paraffine) von der Zusammensetzung $H.(CH_2)_n.CH_3$ nicht assoziert; aber leider sind die meisten Glieder dieser Reihe schwer zu untersuchende Substanzen. Doch lehrten einige diesbezügliche Versuche, daß hier ganz ähnliche Zahlen gefunden werden, wie am Ende dieses Paragraphen noch mit Zahlen belegt werden wird.

Die Substanzen wurden in den von Keesom angegebenen Glasröhrchen (Lumen 1,0 mm, Wanddicke einige Hundertstel Millimeter) aufgenommen. Diese sehr leicht zerbrechlichen Röhrchen wurden, nachdem

[1] Amorphe feste Substanzen wären unterkühlten Flüssigkeiten (wie Gläsern) gleichzustellen.

sie mit der Flüssigkeit gefüllt worden waren, oben und unten zugeschmolzen, auf die Rückseite der Blende geklebt und mit einem möglichst schmalen[1], parallelen Bündel Röntgenstrahlen durchleuchtet; das Interferenzbild wurde auf einer photographischen Platte aufgenommen, die senkrecht zum Primärstrahl stand. Meistens wurde Kupferstrahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å.-E.) gebraucht. Die Röhrchen geben, wenn in richtiger Wanddicke angewandt, auch meiner Erfahrung nach, kein störendes Eigenspektrum[2]. Die gegensätzliche Befürchtung von Wykoff[3] scheint mir nicht begründet. Die Unsicherheit in den von mir weiter unten

Homologe Reihe der Alkohole.

Flüssigkeit	a	b
Methylalkohol, CH_3OH	4,5	4,6
Äthylalkohol, $CH_3 . CH_2OH$ . . .	5,0	$5{,}1_5$
n-Propylalkohol, $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$	5,3	5,6
n-Butylalkohol, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2$	5,4	6,0
n-Amylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2OH$	5,4	6,3
n-Hexylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2OH$	5,5	6,6
n-Heptylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2OH$	5,6	6,9
n-Oktylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_6 . CH_2OH$	5,5	7,2
n-Decylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_8 . CH_2OH$	5,5	$7{,}6_5$

Homologe Reihe der Säuren.

Flüssigkeit	a	b
Ameisensäure, $H . CO_2H$	4,5	4,5
Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$	5,1	5,1
n-Propionsäure, $CH_3 . CH_2 . CO_2 . H$.	5,3	5,6
n-Buttersäure, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$	5,6	6,0
n-Heptylsäure, $CH_3 . (CH_2)_5 . CO_2H$	5,5	6,9
n-Nonylsäure, $CH_3 . (CH_2)_7 . CO_2H$	5,6	7,4
Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ . .	5,6	9,0

[1] Je schmaler das Strahlenbündel, um so klarer und differenzierter das Diagramm einer Flüssigkeit; es wird dadurch in zweifelhaften Fällen erheblich größere Differenzierung der Diagramme erzielt.

[2] Diese Röhrchen wurden von unserem Glasbläser so hergestellt, daß zuerst die auszuziehende Röhre zu einer Kugel aufgeblasen wurde; dann wurde diese in ein Glasrohr aus schwer schmelzendem Kaliglas gesteckt und dieses Glasrohr in der Flamme hoch erhitzt. Wenn dadurch die Glaskugel genügend weich geworden war, wurde sie schnell ausgezogen. Indem man gleichzeitig in die innere Glasröhre bläst, verhindert man, daß das Lumen der entstehenden Kapillare zu klein wird. Es werden jetzt die Röhrchen von geeigneter Wanddicke und Lumen ausgesucht. Diese Herstellungsmethode stammt von W. H. Keesom.

[3] R. W. G. Wykoff, The structure of crystals, Chemical Catalog Co., New York 1924, S. 388.

angegebenen Zahlen[1] scheint mir 0,10 Å.-E. zu betragen. Die Reinheit der in dieser Abhandlung untersuchten Substanzen wurde, wo notwendig, sorgfältig geprüft, bzw. die Substanz genügend gereinigt.

Ölsäure hat in ihrer geraden Kohlenstoffkette von 18 Kohlenstoffatomen zwar eine doppelte Bindung, doch lehrten vergleichende Versuche, daß das Vorkommen einer Doppelbindung in einer langen geraden Kette die Größe von *a* innerhalb der Beobachtungsfehler nicht oder kaum beeinflußt. Es darf daher die Ölsäure direkt mit den anderen normalen Säuren verglichen werden.

Aus den vorhergehenden Tabellen kann man jetzt die folgenden Schlüsse ziehen.

1. Die Keesomsche Beziehung stimmt bei den niedrigsten zwei Termen der homologen Reihen — welche bloß ein oder zwei Kohlenstoffatome enthalten — recht gut.

2. Je länger die Kohlenstoffkette ist, um so größer wird die Abweichung zwischen *a* und *b*.

Bei zunehmender Länge der Kohlenstoffkette erreicht die Größe des amorphen Ringes bald einen Grenzwert; dieser ist bei vier Kohlenstoffatomen schon annähernd erreicht, bleibt dann bei zunehmender Länge der Kohlenstoffkette unverändert, auch wenn sie 10 oder 18 Kohlenstoffatome lang wird. Die Identitätsperiode nimmt dabei immer den Wert von $5{,}5_5$ Å.-E. an. Man könnte versuchen, das Ergebnis so zu formulieren, daß dort, wo die Form des Moleküls nicht so sehr von der Kugelform abweicht, die Beziehung von Keesom gut mit den Tatsachen übereinstimmt. Ich werde im folgenden diese Formulierung des Ergebnisses beibehalten, da es schwer fällt, eine bessere anzugeben.

Bei allen Betrachtungen über die Form der Moleküle ist zu bedenken, daß die Valenzen des Kohlenstoffs im Raume verteilt liegen und nicht in einer flachen Ebene. Aber die im folgenden gegebenen Abbildungen in der flachen Ebene geben doch ein annäherndes Bild der Form.

Welche Form lange unverzweigte Kohlenstoffketten im flüssigen Aggregatszustand annehmen: gerade, gestreckt, wellenförmig gebogen oder spiralförmig, ist zurzeit noch sehr schlecht zu beurteilen.

Daher fällt es auch schwer, die Bedeutung des neuen Gesetzes eindeutig zu beurteilen, nach dem der Durchmesser der amorphen Ringe bei den geraden Ketten einen Grenzwert erreicht, der von der Länge der Kette

[1] Jede Bestimmung von *a* wurde zwei- oder dreifach gemacht; aus den gut übereinstimmenden Zahlen wurde der Mittelwert genommen.

unabhängig ist ($a = 5{,}5_5$ Å.-E.). Doch ist zu bemerken, daß eine Identitätsperiode, die unabhängig von der Länge der Kette ist, wohl eine Dimension der Molekularabstände in der Richtung senkrecht zu der Länge der Kohlenstoffketten sein wird. Im festen Zustand liegen die Kohlenstoffketten, wie wir aus den Arbeiten der Braggschen Schule (Müller und Shearer u. a.)[1] wissen, als zickzackförmige, fast gerade Stäbchen einander parallel; es ist die Identitätsperiode in dieser Richtung um so länger, je länger die Kohlenstoffkette ist. Die Größe des Elementarkörpers beträgt in den Richtungen senkrecht zur Kohlenstoffkette annähernd 4 Å.-E. Könnten kleine Gruppen von parallel gerichteten Molekülen — etwa amikroskopisch große Ansätze zur Kristallbildung — auch im flüssigen Zustand vorkommen? Manches spricht dafür, daß eine Flüssigkeit beim Schmelzen in der Lage ihrer Moleküle zunächst eine gewisse Erinnerung an die Lage der Moleküle im festen Zustand behält. So etwas könnte auch hier der Fall sein. Oder, winden die Kohlenstoffketten sich spiralförmig auf, liegen diese Spiralen mit ihren Achsen weitgehend parallel und ist bei vier bis fünf Kohlenstoffatomen eben eine Windung der Spirale vollendet? Oder, es könnte wegen der Zusammenstöße von langgestreckten Molekülen eine ziemliche Parallelität einiger benachbarter Moleküle besonders oft vorkommen (ohne daß diese Moleküle fest aneinander gebunden sind). Wir können auf Grund der vorliegenden Versuche nicht entscheiden, welche dieser Deutungen des Bestehens eines Grenzwertes $5{,}5_5$ Å.-E. die richtige ist.

Derselbe Grenzwert tritt übrigens in den anderen homologen Reihen (der Kohlenwasserstoffe, der Amine, der Hydrosulfide, der Ketone usw.) auf. Die folgenden Zahlen mögen dieses belegen. Aus ihnen geht klar hervor, daß in allen diesen homologen Reihen der gleiche Grenzwert $5{,}5_5$ Å.-E. erreicht wird (sowohl bei nichtassoziierenden wie bei assoziierenden Substanzen).

Kohlenwasserstoffe (Paraffine).

n-Hexan, $CH_3.(CH_2)_4.CH_3$	$a = 5{,}5$	$b = 6{,}7$
n-Octan[2], $CH_3.(CH_2)_6.CH_3$	$a = 5{,}6$	$b = 7{,}2_5$

Hydrosulfide.

Propylhydrosulfid, $CH_3.CH_2.CH_2.SH$	$a = 5{,}3_5$	$b = 5{,}9_5$
n-Butylhydrosulfid, $CH_3.(CH_2)_3.SH$	$a = 5{,}4$	$b = 6{,}2_5$

[1] Journ. Chem. Soc. 1923 bis 1925.

[2] Dekan (Diisoamyl) hat $a = 6{,}0$, $b = 7{,}7_5$; es besteht eine leichte Verzweigung der Kohlenstoffkette und dementsprechend (siehe Abschnitt 4) ein etwas höherer Wert von a.

Aldehyde.

Acetaldehyd, $CH_3 . C\lessdot^{O}_{H}$ . . . . . $a = 4{,}8$ $b = 5{,}0$

Propylaldehyd, $CH_3 . CH_2 . C\lessdot^{O}_{H}$ . . . . . $a = 5{,}4$ $b = 5{,}5_5$

n-Butylaldehyd, $CH_3 . (CH_2)_2 . C\lessdot^{O}_{H}$ . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 5{,}9$

n-Heptylaldehyd, $CH_3 . (CH_2)_5 . C\lessdot^{O}_{H}$ . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 6{,}9$

n-Octylaldehyd, $CH_3 . (CH_2)_6 . C\lessdot^{O}_{H}$ . . . . . $a = 5{,}4_5$ $b = 7{,}1_5$

Amine.

n-Butylamin, $CH_3 . (CH_2)_3 . NH_2$ . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 6{,}1$

n-Amylamin, $CH_3 . (CH_2)_4 . NH_2$ . . . . . $a = 5{,}3_5$ $b = 6{,}5$

Ketone.

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 5{,}5_5$

Methyläthylketon, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 5{,}8$

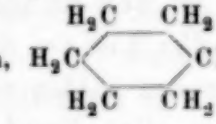
Diäthylketon, $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5_5$ $b = 6{,}3$

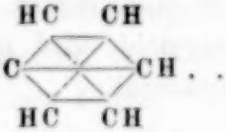
Methylhexylketon, $CH_3 . CO . (CH_2)_5 . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 7{,}1_5$

Methylnonylketon, $CH_3 . CO . (CH_2)_8 . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 7{,}0_5$

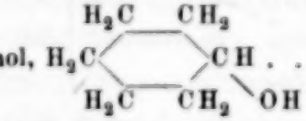
§ 3. **Einfluß des Ringschlusses der Kohlenstoffkette.** Durch Ringbildung wird die Form einer vorher geraden Kohlenstoffkette wahrscheinlich wesentlich geändert. Und zwar wird die Form des Moleküls der Kugelform viel näher kommen. Wird dementsprechend die Übereinstimmung zwischen a und b besser? Die folgenden Zahlen mögen diese Frage erläutern.

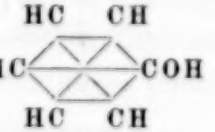
n-Hexan, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 6{,}7$

Cyclohexan,  . . . . . $a = 6{,}1$ $b = 6{,}3$

Benzol,  . . . . . $a = 5{,}8$ $b = 5{,}9$

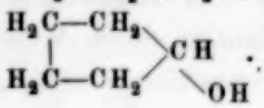
n-Hexylalkohol, $CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2OH$ . . . . . $a = 5{,}5$ $b = 6{,}6$

Cyclohexanol,  . . . . . $a = 6{,}2$ $b = 6{,}3$

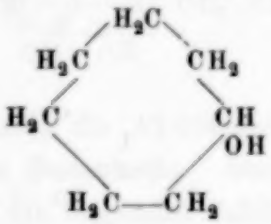
Phenol[1],  . . . . . $a = 5{,}7$ $b = 5{,}9$

[1] Phenolum liquefactum, übersättigt an Phenol; scharfe Begrenzung der Schwärzung bei $a = 3{,}5$.

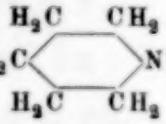
n-Amylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ . . . . $a = 5{,}4$ $b = 6{,}3$

Cyclopentanol,  . . . . . $a = 5{,}9$ $b = 6{,}0$

n-Heptylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ . . $a = 5{,}6$ $b = 6{,}9$

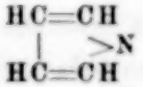
Cycloheptanol,  . . . . . $a = 6{,}4$ $b = 6{,}5_5$

n-Amylamin, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2NH_2$ . . . . . $a = 5{,}3_5$ $b = 6{,}5$

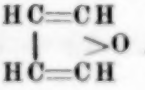
Piperidin,  . . . . . $a = 6{,}0$ $b = 6{,}1_5$

Pyridin, ... $a = 5{,}7$ $b = 5{,}7$

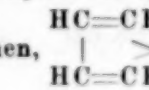
n-Butylamin, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2NH_2$ . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 6{,}1$

Pyrrol,  . . . . . $a = 5{,}3$ $b = 5{,}4_5$

n-Butylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ . . . . . $a = 5{,}4$ $b = 6{,}0$

Furan,  . . . . . $a = 5{,}4$ $b = 5{,}5_5$

n-Butylhydrosulfid, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.SH$ . . . . $a = 5{,}4$ $b = 6{,}2_5$

Thiophen,  . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 5{,}7$

Übrigens sind bei den ringförmigen Molekülen, bei denen unter Bildung von doppelten Bindungen oder von zentralen Bindungen eine entsprechende Zahl Wasserstoffatome fortgefallen sind, die Werte für a und für b etwas kleiner als bei den sogenannten hydrierten Substanzen, wo diese Wasserstoffatome vorhanden sind; eben das, was man auf Grund der oben beschriebenen Vorstellung erwarten müßte.

§ 4. Einfluß der Verzweigung der Kohlenstoffkette. Bei den Alkoholen sind die isomeren Substanzen, deren Moleküle nur durch die Verzweigung der Kohlenstoffkette verschieden sind, gut zugänglich.

n-Propylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2OH$ . . . . . $a = 5{,}3$ $b = 5{,}6$

Isopropylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 5{,}6$

n-Butylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ . . . . . $a = 5{,}4$ $b = 6{,}0$

Isobutylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH_2.CH_2OH$ . . . . . $a = 5{,}7$ $b = 6{,}0$

Tertiärer Butylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH$ . . . . . $a = 5{,}9$ $b = 6{,}0$

n-Amylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ . . . $a = 5{,}4$ $b = 6{,}3$

Isoamylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2(OH)$ . . . . . $a = 6{,}0$ $b = 6{,}3$

Tertiärer Amylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!OH$ . . . . . $a = 6{,}1$ $b = 6{,}3$

Auch hier ließe sich das Ergebnis so formulieren, daß je mehr das Molekül in verschiedenen Abmessungen gleiche Größe gewinnt, um so mehr der Unterschied zwischen a und b abnimmt.

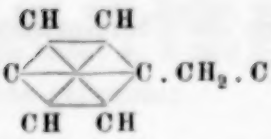
§ 5. Einfluß einer Seitenkette beim Benzol- oder Pyridinring. Bekommt ein Benzol- oder Pyridinring eine ziemlich lange Seitenkette, so wird dadurch die Annäherung an die Kugelform gestört. Welchen Effekt hat diese Substitution auf das Verhältnis zwischen a und b? Die folgenden Zahlen mögen das erläutern.

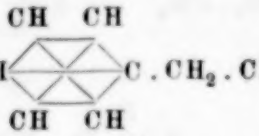
Benzol, ... $a = 5{,}8$ $b = 5{,}9$

Toluol, ... $a = 6{,}0$ $b = 6{,}3$

Äthylbenzol, ... $a = 6{,}2$ $b = 6{,}5_5$

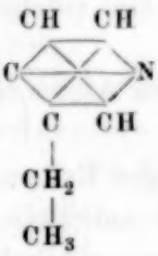
Styrol, ... $a = 6{,}0$ $b = 7{,}0$

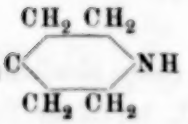
Propylbenzol,  $a = 5{,}8$ $b = 6{,}8_5$

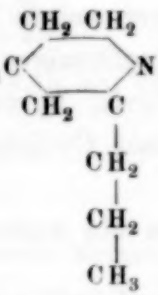
n-Butylbenzol,  $a = 6{,}1$ $b = 7{,}1$

Es wird also die Abweichung zwischen a und b um so größer, je länger die eine Seitenkette. Dasselbe findet man bei dem Pyridinring. Ich führe hier die folgenden Zahlen an:

Pyridin, $a = 5{,}7$ $b = 5{,}7$

β-Äthylpyridin[1],  $a = 5{,}3$ $b = 6{,}4$

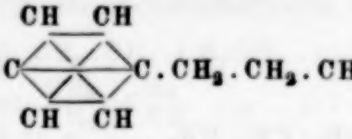
Piperidin,  $a = 6{,}0$ $b = 6{,}2$

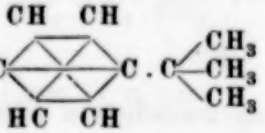
α-Propylpiperidin (Coniin),  $a = 5{,}9$ $b = 7{,}0$

Führt man aber am Benzolkern eine einzige nahezu kugelförmige große Seitenkette ein, so wird das Molekül wieder viel näher zur Kugelform gebracht als wenn eine einzige entsprechend lange Seitenkette ein-

[1] Um dem breiten „amorphen Ring" liegt hier eine auffällig starke diffuse Schwärzung mit ziemlich scharfem Rand.

geführt worden wäre. Demgemäß ist auch die Übereinstimmung zwischen *a* und *b* eine entsprechend bessere.

n-Butylbenzol,  . . $a = 6{,}1$ $b = 7{,}1$

Tertiäres Butylbenzol,  . . . . . $a = 7{,}0$ $b = 7{,}1_5$

§ 6. Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom gut? Es mag nützlich sein, nochmals zusammenzufassen, bei welchen der bis jetzt untersuchten Substanzen *a* und *b* annähernd gleich sind, damit wir uns die Frage stellen können, ob diese Gleichheit von *a* und *b* ein Ausnahmefall ist, oder etwas oft Vorkommendes. Unter den vorher besprochenen Substanzen waren *a* und *b* annähernd gleich bei den folgenden:

1. Flüssigkeiten, deren Molekül bloß ein einziges Atom enthält (Argon, Quecksilber).

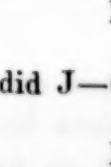
2. Substanzen mit Molekülen, welche zwei Atome enthalten (O_2, N_2).

3. Wasser (H_2O).

4. Den niedrigsten Gliedern der homologen Reihen, welche bloß ein oder zwei (eventuell drei) Kohlenstoffatome enthalten: Methylalkohol, Ameisensäure, Äthylalkohol, Essigsäure, Isopropylalkohol, Acetaldehyd, Aceton.

5. Flüssigkeiten mit drei oder vier gleichen (oder ähnlichen) Gruppen an einem zentralen Atom: Tetrachlorkohlenstoff, tertiärer Butylalkohol, tertiärer Amylalkohol; bzw. stark verzweigte Kohlenstoffketten.

6. Flüssigkeiten mit kleinen ringförmigen Molekülen (Vierringe, Fünfringe, Sechsringe, Siebenringe): Furan, Pyrrol, Cyclopentanol, Pyridin, Piperidin, Benzol, Cyclohexan, Phenol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, tert. Butylbenzol.

Wo aber bloß zwei Atome an ein zentrales Atom gebunden sind[1] (z. B. Schwefelkohlenstoff S=C=S und Methylenjodid ), treten schon erhebliche Abweichungen zwischen *a* und *b* auf.

[1] Wobei es möglicherweise wichtig ist, zu beachten, daß in diesen beiden Fällen die am zentralen Atom gebundenen Atome stark aktiv (im Sinne Harkins) sind, so daß ein stark polares Molekül entsteht.

Ich habe nun eine Reihe weiterer Substanzen untersucht, um festzustellen, ob die unter 4, 5 und 6 gegebenen Regeln allgemeine Gültigkeit haben; so wurde gefunden:

Zu 4. Flüssigkeiten mit nur wenigen Kohlenstoffatomen.

Formamid, $H.C(=O)NH_2$ . . . . . $a = 4{,}4$ $b = 4{,}5$

Dimethylacetal[1], $CH_3.C(H)(OCH_3)(OCH_3)$ . . . . . $a = 6{,}4$ $b = 6{,}3$

Nitromethan, $CH_3.NO_2$ . . . . . $a = 4{,}9_5$ $b = 5{,}0$

Acetronitil, $CH_3.CN$ . . . . . $a = 4{,}7$ $b = 4{,}9$

Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$ . . . . . $a = 5{,}4$ $b = 5{,}5$

Glykol, $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$ . . . . . $a = 5{,}0_5$ $b = 5{,}0_5$

Methylenverbindungen von Glykol, $\begin{matrix}CH_2{-}O\\|\\CH_2{-}O\end{matrix}\!\!>CH_2$ . . . . $a = 5{,}3$ $b = 5{,}4_5$

Äthylendiamin, $\begin{matrix}CH_2NH_2\\|\\CH_2NH_2\end{matrix}$ . . . . . $a = 5{,}3$ $b = 5{,}4$

Glycerin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$ . . . . . $a = 5{,}4_5$ $b = 5{,}3_5$

Zu 5. Flüssigkeiten mit drei oder vier gleichen Gruppen an einem zentralen Atom.

Triäthylamin[2, 3], $N(C_2H_5)_3$ . . . . . $a = 7{,}0$ $b = 6{,}9$

Triäthylphosphin, $P(C_2H_5)_3$ . . . . . $a = 6{,}8$ $b = 7{,}0$

Trikresylphosphat[4], $O{=}P(OC_7H_7)_3$ . . . . . $a = 9{,}6$ $b = 9{,}1$

Zu 6. Flüssigkeiten mit ringförmigen Molekülen.

Cyclopentanon, $\begin{matrix}H_2C{-}CH_2\\|\\H_2C{-}CH_2\end{matrix}\!\!>C{=}O$ . . . . . $a = 5{,}9$ $b = 5{,}9$

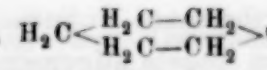
---

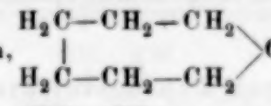
[1] Dagegen hat das verwandte Methylal, $H.C(OCH_3)_2$, $a = 5{,}6$ und $b = 5{,}9$, entsprechend einer weniger kugelähnlichen Form der Moleküle.

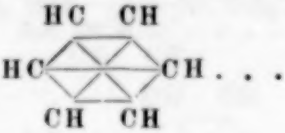
[2] Um dem breiten intensivsten Ringe liegt eine auffällig starke Schwärzung, deren Begrenzung etwa bei $a = 4{,}3$ ist.

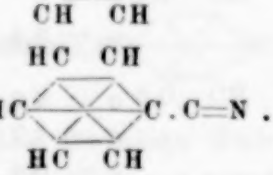
[3] Dagegen ist beim Dimethylamin $a = 5{,}2$ und $b = 6{,}2$; das Molekül ist weniger kugelähnlich gebaut.

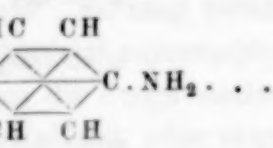
[4] Gemisch der drei Isomeren (Ortho-, Meta-, Para-Kresol), eine bei gewöhnlicher Temperatur glasklare Flüssigkeit. Um dem intensivsten Ring liegt eine diffuse Schwärzung, in deren Rand ein ziemlich scharfer Interferenzkreis $a = 4{,}5$ zu sehen ist. Überdies liegt auch noch ein scharfer Kreis $a = 6{,}2$ vor.

Cyclohexanon,  . . . . . $a = 6{,}1_5$ $b = 6{,}1_5$

Cycloheptanon,  . . . . . $a = 6{,}4$ $b = 6{,}5$

Fluorbenzol,  . . . . . $a = 5{,}9$ $b = 6{,}0$

Benzonitril,  . . . . . $a = 5{,}6$ $b = 5{,}7$

Anilin[1],  . . . . . $a = 5{,}9$ $b = 6{,}0$

Es gibt also eine große Anzahl von Flüssigkeiten, bei denen die Beziehung $a = b$ gut stimmt; deren Anzahl ließe sich leicht noch um viele vermehren. Es ist daher nicht ein Ausnahmefall, wenn die Keesomsche Beziehung mit genügender Annäherung zutrifft, sondern ein häufig vorkommender Grenzfall. So wie die Zustandsgleichung der Gase sich im einfachsten Falle zum Boyleschen Gesetz vereinfacht, bilden die Keesomsche Beziehung, und andererseits die Beziehung $a = 5{,}5_5$ — unabhängig vom Werte von b — die Grenzfälle der Beziehung zwischen a und b.

Wir werden übrigens in folgenden Abhandlungen zwei Gruppen von Flüssigkeiten kennenlernen — jede Gruppe Dutzende von Beispielen zählend —, in denen a und b auch noch annähernd übereinstimmen. Freilich ist dort eine Komplikation zu verzeichnen — das Auftreten von zwei ungefähr gleich intensiven amorphen Ringen —, die eine besondere Behandlung erfordert[2]. Die Beziehung von Keesom gilt dann — wie wir sehen werden — für den inneren der beiden Ringe; es läßt sich anschaulich machen, warum.

Man sieht gleichzeitig aus den oben angeführten Zahlen, daß die oft ausgesprochene Meinung, alle Flüssigkeiten hätten einen ungefähr gleich großen „amorphen Ring", unrichtig ist. Die Größe des Wertes a zeigt bei Substanzen, wo a annähernd gleich b ist, eine klare Abhängigkeit vom Molekulargewicht, nämlich bei gleicher Dichte proportional der

[1] Anilin hat einen auffällig scharfen peripheren Ring mit $a = 4{,}0_5$.

[2] Untersuchungen zusammen mit Herrn J. Selman.

Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht. Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen schwankt die Größe von a zwischen 3,45 (Quecksilber) und 9,6 (Trikresylphosphat). Wir werden in der zweiten Abhandlung Substanzen von hohem Molekulargewicht beschreiben[1], wo a bis zum Werte 13 Å.-E. steigt.

Daß man längere Zeit den Eindruck gehabt hat, der intensivste amorphe Ring sei immer von der gleichen Größenordnung, liegt offenbar daran, daß das Molekulargewicht der praktisch in Betracht kommenden Flüssigkeiten immer zwischen den relativ engen Grenzen 18 und 1000 enthalten ist, während die Größe des Ringes (bei gleicher Dichte der Substanz) etwa umgekehrt proportional der Kubikwurzel des Molekulargewichts ist. Wo nun das Verhältnis von 18 zu 1000 etwa 56 ist, ist $\sqrt[3]{56}$ bloß etwa 3,8. Zahlen wie 18 und 1000 sind aber Ausnahmen für das Molekargewicht; meistens liegen daher die Werte viel enger zusammen, etwa zwischen 4,0 und 6,0 Å.-E.[2]. Daß die Beziehung $a = b$ in vielen Fällen annähernd gut stimmt, ist um so auffälliger, weil die Formeln (1) und (2) eine recht unsichere Basis haben; besonders gilt das für die Formel für a, welche Ehrenfest[3] ursprünglich für einen ganz anderen Fall — für die Interferenzen eines zweiatomigen Gases, Abstand a zwischen den beiden Atomen — abgeleitet hatte. Eine bessere Ableitung der Formel wäre jetzt sehr erwünscht, so daß es deutlicher wird, unter welchen Annahmen sie gültig sein kann[4]. Daß aber dennoch Keesoms Formel $a = b$ so oft genügend stimmt, legt die Vermutung nahe, daß diese Beziehung — oder eine ihr ähnliche, etwa mit einem etwas anderen Faktor wie 0,814 — sich auch strenger ableiten lassen würde[5]. Hierzu ist zu bemerken, daß auch die Substanzen, bei denen die Beziehung stimmt, doch noch Moleküle mit ziemlich starken Abweichungen von der wirklichen Kugelform haben; vielleicht erklären die fortwährenden Änderungen der Lage der Achsen der einzelnen Moleküle infolge der Zusammenstöße mit den Nachbarmolekülen (innerhalb des

[1] Feste, aber wahrscheinlich amorphe Substanzen.

[2] Wir werden in der zweiten Abhandlung noch einen zweiten Grund kennenlernen, welcher bewirkt, daß — bei nicht kugelförmigen Molekulen — Werte für a von 4,5 bis 6,0 oft vorkommen.

[3] P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam **17**, 1184, 1915.

[4] Man vergleiche die neuen Theorien von Debye und von Zernike und Prins.

[5] Wichtig für die Theorie der Erscheinung mag es sein, daß bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen, bei denen a und b nicht annähernd gleich sind, a immer kleiner als b ist. Sind Lagen der Moleküle bei denen (gruppenweise) die längsten Achsen annähernd parallel liegen, bevorzugt?

kleinen für ihre Bewegung freien Raumes), daß diese Abweichungen sich nicht stärker geltend machen.

§ 7. Die anderen Interferenzringe des Flüssigkeitsdiagramms. Bis jetzt haben wir nur die Identitätsperiode des intensivsten Ringes des Flüssigkeitsdiagrammes, bei Substanzen, die nur einen einzigen intensiven Interferenzring aufweisen, besprochen. Abgesehen von der Komplikation, daß mehr als ein einziger intensiver Ring bestehen kann, liegen in den Flüssigkeitsdiagrammen die bekannten diffusen Schwärzungen und Ringe von größerem Durchmesser als dem des intensiven Ringes vor. Überdies haben gewisse Substanzen neben dem in dieser Abhandlung besprochenen Ring auch noch einen Interferenzring, dessen Durchmesser bedeutend kleiner ist[1]. Man könnte alle diese Ringe mit der obenbeschriebenen Auffassung in Einklang bringen, wenn man besondere Annahmen für die Genese dieser inneren Ringe macht; z. B. könnte man Assoziation von mehreren Molekülen zu größeren Einheiten annehmen (seien es chemische Verbindungen, oder Komplexe mit loserem Zusammenhang, z. B. als Folge der Zusammenstöße bei einer besonderen Form der Moleküle — wie lange Stäbe oder flache Scheiben). Alle diese Annahmen müßten ausführlich entwickelt und experimentell geprüft werden, bevor man ihren Wert beurteilen könnte. Jedenfalls muß eine Erklärung des Flüssigkeitsdiagramms auch die peripheren und die inneren Ringe berücksichtigen, bevor sie als durchgearbeitet gelten kann.

Freilich wird die Theorie der Erscheinungen dann bald so verwickelt, daß man die Möglichkeit bezweifeln muß, überhaupt die Prüfung irgend einer Theorie vornehmen zu können. Darum scheint doch der Weg, vorläufig nur den Durchmesser des intensivsten Ringes (oder der intensivsten Ringe, falls mehrere intensive Interferenzen vorhanden sind) zu prüfen, der zweckmäßigere.

Es führt dann die in dieser Abhandlung experimentell nachgewiesene Tatsache, daß man bei einer größeren Anzahl Flüssigkeiten den Durchmesser des intensivsten Interferenzringes nach der Formel Keesoms aus dem Molekularvolumen berechnen kann, zu der Annahme, daß diese Beziehung (und dann auch die sich an sie knüpfenden Vorstellung, daß es der mittlere Abstand der Zentra der Moleküle ist, welcher die Iden-

[1] Solche treten meiner Erfahrung nach besonders deutlich auf bei den tertiären Alkoholen und bei den Monohydroxylverbindungen der hydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffe. Zuweilen besteht auch innerhalb des intensiven Ringes eine diffuse Schwärzung, die eine scharfe innere Begrenzung hat (z. B. Benzonitril, Diäthylamin). Solche inneren Ringe sind in schwachen Intensitäten schwierig nachzuweisen, kommen daher wahrscheinlich öfter vor als bis jetzt gefunden.

titätsperiode des hauptsächlichen Flüssigkeitsringes bildet) bei der weiteren Entzifferung der Röntgenogramme von Flüssigkeiten eine fruchtbare Arbeitshypothese ist. Bei stark anisodiametrischer Form der Moleküle scheint eine der kürzeren Abmessungen des mittleren Abstandes der Zentra der Moleküle die häufigste Identitätsperiode zu bilden.

Diese Untersuchungen wurden im Physikalischen Universitätslaboratorium B der Universität in Kopenhagen (Dir. Prof. H. M. Hansen) begonnen; sie wurden zum anderen Teil im Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam (Abt. Dr. E. H. Büchner) mit Unterstützung des Hoogewerff-Fonds ausgeführt. Die untersuchten organischen Verbindungen verdanke ich zum Teil Herrn Prof. J. P. Wibaut (Amsterdam), Herrn Prof. J. J. Blanksma (Leiden), Herrn Prof. L. Ruzicka (Utrecht), Herrn Prof. Boeseken (Delft), welche mir aus ihren Sammlungen wertvolle Substanzen abgegeben haben. Ich möchte für die Unterstützungen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Über die verschiedenen Schwingungsarten, die von einer Elektronenröhre in der Schaltung von Barkhausen und Kurz erzeugt werden.

Von N. Kapzov und S. Gwosdower in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1927.)

Es werden auf experimentellem Wege die Bedingungen festgestellt, unter welchen Elektronenröhren mit zylindrischer Elektrodenanordnung einmal Schwingungen nach der Art der von Scheibe beobachteten (λ nur von den inneren Betriebsbedingungen, nicht von dem Schwingungskreis abhängig), ein anderes Mal nach der Art der von Gill und Morell erhaltenen (λ durch den Schwingungskreis bestimmt) erzeugen. Schwingungen beider Arten werden in ein und derselben Röhre erhalten. Die Eigenschaften beider Schwingungsarten und die Abweichungen von den betreffenden Theorien werden festgestellt. Aus den Versuchsresultaten wird geschlossen, daß beide Erklärungsweisen für das Entstehen der Schwingungen ihre Bestätigung in der Erfahrung finden, daß also in einer Elektronenröhre in der Schaltung von Barkhausen und Kurz zwei verschiedene Schwingungsvorgänge vorkommen. Die Ursache der Abweichungen der beobachteten Wellenlängen von den berechneten werden diskutiert. Es zeigt sich, daß als solche Ursachen hauptsächlich die von den Schwingungen hervorgerufenen veränderlichen Gitter- und Anodenspannungen und die Raumladungswirkung zu betrachten sind. Die Wirkung der Raumladung auf die Wellenlänge wird für einen speziellen Fall berechnet.

Das Entstehen von kurzwelligen Schwingungen bei Benutzung einer zylindrischen Elektronenröhre, an deren Gitter eine hohe positive Spannung angelegt ist, während die Anode[1] auf einer negativen oder nur schwachen positiven Spannung gehalten wird[2], ist auf zweierlei gänzlich verschiedene Weisen erklärt worden. Diese beiden Erklärungsweisen führen auch zu einem verschiedenen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge einerseits und der Gitter- und Anodenspannung sowie der Beschaffenheit des äußeren Schwingungskreises andererseits. Nach der Ansicht, die Barkhausen und Kurz als erste ausgesprochen haben und die dann Scheibe weiter mathematisch entwickelt hat[3], werden die Schwingungen durch eine periodische Bewegung der Elektronen in der Röhre hervorgerufen. Dabei muß, wie schon Barkhausen und Kurz hervorgehoben haben, eine

---

[1] Wir werden in diesem Aufsatz die Bezeichnung „Anode" für die Elektrode behalten, die in gewöhnlicher Röhrenschaltung als Anode eingeschaltet wird.

[2] Im folgenden werden wir diese Schaltung als die BK-Schaltung bezeichnen.

[3] H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920. A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924. E. W. B. Gill und J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922.

gewisse Ordnung in der Bewegung der Elektronen bestehen: eine große Anzahl von Elektronen muß in derselben Phase schwingen. Der Elektronenfluß durch die Maschen des Gitters muß also, wie wir gleich von Anfang an betonen möchten, ein zeitlich ungleichmäßiger sein. Die Frage, aus welchem Grunde diese Ordnung in der Bewegung der Elektronen eintritt, lassen Barkhausen und Kurz sowie Scheibe offen. Van der Pohl nimmt das Vorhandensein einer sich periodisch verändernden Raumladungswolke und einer von ihr hervorgerufenen periodischen Ab- und Zunahme des Emissionsstromes an[1]. Diese Erklärung wird aber in allen Fällen hinfällig, wo wir es mit dem Sättigungsstrom der Röhre zu tun haben.

Nach der Theorie von Barkhausen und Kurz hängt die Wellenlänge der Schwingungen ausschließlich von der Periode des Herumpendelns der Elektronen um das positiv geladene Gitter ab. Die Beschaffenheit des äußeren Schwingungskreises, wo die Schwingungen eigentlich beobachtet werden, soll nicht für die Wellenlänge, sondern nur für die Intensität der Erscheinung maßgebend sein. Scheibe findet diese Aussage durch seine Beobachtungen bestätigt. Gill und Morell dagegen gehen bei der Begründung ihrer Theorie von dem Gedanken aus, daß der ursprüngliche Vorgang die Schwingungen des mit der Röhre verbundenen Systems sind. Die Bewegung der Elektronen im veränderlichen Kraftfelde der Röhre liefert nur die nötige Energie, ohne die Schwingungsdauer zu beeinflussen. Bei der mathematischen Bearbeitung der Theorie wird ein zeitlich gleichmäßiger Elektronenstrom durch das Gitter in der Richtung zur Anode angenommen. Experimentell beobachteten Gill und Morell in vollem Einklang mit ihrer Theorie Schwingungen, deren Wellenlänge ausschließlich durch die Eigenschaften des Schwingungskreises bedingt war. Bei Veränderung der Gitterspannung blieb die Wellenlänge in einem bestimmten Bereich dieser Spannung konstant, einer Oberschwingung des Systems entsprechend. Beim Erreichen einer Gitterspannung, die für die frühere Welle nicht mehr günstig war, änderte sich die Wellenlänge der erzeugten Schwingungen sprungweise, um wieder in einem neuen Gitterspannungsbereiche konstant zu bleiben, was einer anderen Oberschwingung des Systems entsprach.

Von anderen Forschern wurden Fälle beobachtet, die gut in den Rahmen der einen oder der anderen der oben erwähnten Auffassungen paßten. Es wurden aber auch merkliche Abweichungen von den Forde-

[1] Van der Pohl, Physica 5, 1, 1925 (holländisch).

rungen der betreffenden Theorien festgestellt[1]. Dabei möge erwähnt sein, daß, wenn man sich auf die Beobachtung bei Gitterspannungen, welche der maximalen Intensität der Schwingungen entsprechen, beschränkt, beide Theorien für den Fall $E_a = 0$ zur gleichen Beziehung zwischen λ und E_g führen, nämlich $\lambda^2 E_g = \text{const}$, wobei bei den gewöhnlichen Röhrendimensionen auch der Wert der Konstanten nach beiden Theorien beinahe gleich ausfällt. Durch diesen Umstand wird der Unterschied zwischen den beiden Erscheinungen in starkem Maße verwischt.

Auch im hiesigen Laboratorium wurden Fälle beobachtet[2], die in die Theorie von Scheibe paßten, während andere, insbesondere die hier von Fr. Grechowa erhaltenen Resultete[3], auf einen Prozeß nach Gill und Morell hindeuten.

Da, soweit uns bekannt, noch kein Versuch gemacht worden ist, alle diese verschiedenen Beobachtungsresultate miteinander in Einklang zu bringen, wobei in jedem einzelnen Falle bis jetzt nur Schwingungen einer Art beobachtet worden sind, wurde diese Arbeit mit dem Ziel unternommen, die Frage aufzuklären, ob in einer Elektronenröhre in der B- und K-Schaltung tatsächlich zwei verschiedene Vorgänge stattfinden können. Dazu sollte versucht werden, mit ein und derselben Elektronenröhre Schwingungen nach Gill und Morell und Schwingungen nach Scheibe zu erhalten und festzustellen, welche Umstände das Auftreten dieser oder jener Schwingungsart bedingen. Der Kürze wegen wollen wir im folgenden Schwingungen, die ihrem Verhalten nach den von Gill und Morell beobachteten gleichen, als Schwingungen der GM-Art oder kurz als GM-Schwingungen bezeichnen, dagegen Schwingungen, die dasselbe Verhalten wie die von Scheibe beobachteten zeigen, als Schwingungen der S-Art oder S-Schwingungen.

Die Apparatur welche bei der Ausführung dieser Arbeit angewendet wurde, war dieselbe, die bei einer früheren Arbeit des einen von uns[2] beschrieben ist. Dabei war die Schaltung, die in der Fig. 2, S. 132 der erwähnten Arbeit wiedergegeben ist, durch ein Potentiometer ergänzt, welches auch der Anode eine beliebige positive oder negative Spannung zuzuführen erlaubte.

Die Versuche. Wir unterlassen es, die Beschreibung der Vorarbeiten, durch welche versucht wurde, durch Änderung verschiedener Be-

---

[1] Zum Beispiel R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 535, 1925.
[2] N. Kapzov, ZS. f. Phys. **35**, 129, 1925.
[3] M. T. Grechowa, ebenda **38**, 621, 1926.

triebsbedingungen (positive oder negative Anodenspannung, Größe der Kopplung zwischen den Anoden- und Gitterzuleitungen usw.) das Entstehen dieser oder jener Schwingungsart hervorzurufen, und gehen gleich zur Schilderung der Beobachtungsresultate über, welche die Aufklärung der anfangs gestellten Frage zu bringen scheinen.

Diese Resultate wurden bei Verwendung eines schwingenden Systems erhalten, das aus zwei einander parallel verlaufenden Drähten *ll* bestand, welche die Anode und das Gitter der Röhre mit einem Kondensator von 0,25 μF Kapazität verbanden (Fig. 1), also eines Paralleldrahtsystems, das an einem Ende durch die kleine Röhrenkapazität k_0, am anderen durch die viel größere Kapazität c des Kondensators geschlossen ist (c sehr groß im Vergleich zu k_0 sowie zur Kapazität der Längeneinheit der Drähte k).

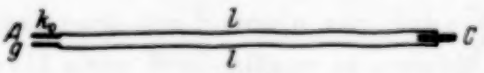


Fig. 1.

Die Theorie solch eines Schwingungssystems ist eingehend von Abraham[1] behandelt worden. Die Grundschwingung und die Oberschwingungen dieses Systems werden durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{2\pi l}{\lambda} \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi l}{\lambda}\right) = \frac{kl}{k_0}, \tag{1}$$

wo λ die Wellenlänge, l die Länge der Paralleldrähte zwischen den Kapazitäten k_0 und c ($c = \infty$ angenommen) bedeuten.

Um möglichst einfache Versuchsbedingungen und eine möglichst kleine Verzerrung des schwingenden Systems im Innern der Röhre zu erhalten, wurden besondere Röhren gebaut, in denen nach dem Vorgange von Scheibe[2] die Zuleitungen an Gitter und Anode im Innern der Röhre eine geradlinige Fortsetzung der Paralleldrähte außerhalb der Röhre bildeten.

Als Beispiel für das Entstehen beider Schwingungsarten bei Benutzung derselben Röhre wollen wir die Kurven der Fig. 2 betrachten, welche sich auf die besonders gebaute Röhre Nr. 40 beziehen, Anodendurchmesser $2r_a = 0{,}8$ cm, Gitterdurchmesser $2r_g = 0{,}32$ cm, Glühfadendurchmesser $2r_0 = 0{,}012$ cm. Bei jeder einer einzelnen Kurve der Fig. 2 entsprechenden Messungsreihe wurde der Gesamtemissionsstrom J_e

[1] M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 6. Aufl., I. Band, S. 298—307, 1921.
[2] A. Scheibe, l. c.

konstant gehalten und betrug bei allen Kurven außer X 30 mA. Die gestrichelte Kurve S stellt die Wellenlänge dar, welche sich aus den Formeln von Scheibe [weiter unten S. 127, (2)] ergibt. Um die Kurve S_1, auf welcher die Punkte der Gruppe I liegen, zu gewinnen, sind diese Wellenlängen mit 1,18 multipliziert worden. Mit dem Buchstaben *M* sind Punkte der Kurven bezeichnet, welche einem Maximum der Schwingungsenergie (Angaben des Thermoelements im sekundären Lecherschen System) entsprechen. Die fetten Dreiecke geben die Wellenlänge an,

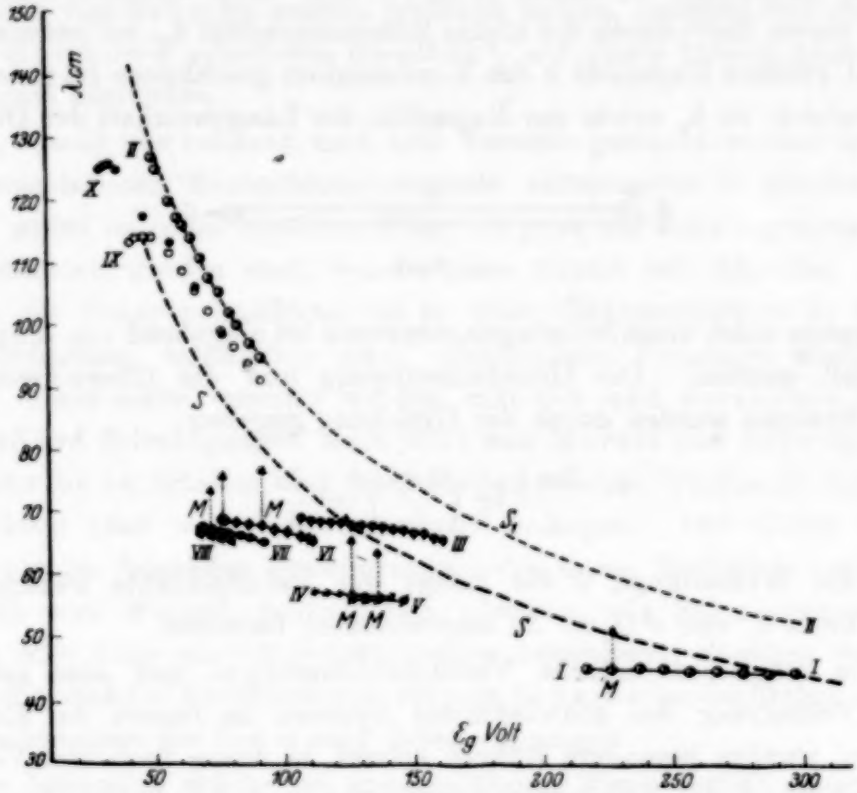


Fig. 2. Röhre Nr. 40.

	Länge cm	E_a Volt	J_e mA		Länge cm	E_a Volt	J_e mA		Länge cm	E_a Volt	J_e mA
I und II ◕	15	0	30	V ◪	50	−4	30	VIII ◕	30	−12	30
III ●	30	0	30	VI ◆	30	−4	30	IX ○	0	0	30
IV ×	23	−4	30	VII ◆	30	−9	30	X ●	0	0	18

welche sich nach Gill und Morell für die dem Punkte *M* entsprechende Wellenlänge ergibt.

Die Punktgruppen I und II sind mit ein und demselben Schwingungskreise — Länge der Drähte außerhalb der Röhre 15 cm — erhalten. Die Wellenlänge der ersten Oberschwingung dieses Systems beträgt etwa

45 cm. Wie aus der Neigung der Kurven I und II deutlich hervorgeht, sind in diesem Falle die im Gitterspannungsbereiche von 50 bis 90 Volt beobachteten Schwingungen S-Schwingungen, die im Bereiche von 210 bis 300 Volt beobachteten GM-Schwingungen.

Einer Länge der Drähte außerhalb der Röhre $L = 30$ cm entspricht eine erste Oberschwingung von etwa 68,5 cm Wellenlänge. Die Messungen ergaben Kurve III. $L = 23$ cm entspricht Kurve IV. Bei $L = 50$ cm wurde Kurve V erhalten; die dabei beobachtete Wellenlänge entspricht der zweiten Oberschwingung des Systems.

Ebensolche Resultate ergaben sich bei allen anderen untersuchten Röhren, wie die Kurven der weiter unten angeführten Figuren zeigen. Bei verschiedenen „Längen des schwingenden Systems" zeigte es sich immer, daß 1., wenn in einem Gitter- und Anodenspannungsbereiche gearbeitet wird, welcher nach den Formeln von Scheibe sowie nach denen von Gill und Morell einer Wellenlänge entspricht, die viel kleiner als die Wellenlänge der Grundschwingung des Systems und viel größer als die Wellenlänge seiner ersten Oberschwingung ist, Schwingungen entstehen, bei denen die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Spannung dieselbe wie die von Scheibe beobachtete ist und dabei die Wellenlänge von der Länge des Schwingungskreises unabhängig ist — also Schwingungen der S-Art.

2. Wenn dagegen die Formeln von Scheibe für den betreffenden Spannungsbereich eine Wellenlänge ergeben, welche der Wellenlänge nahe liegt, die einer Eigenschwingung des Systems entspricht, so entstehen Schwingungen der GM-Art: die Wellenlänge ist beinahe von Gitter- und Anodenspannung unabhängig, bei Veränderung der Länge des schwingenden Systems wird in gleichem Maße die Wellenlänge der erzeugten Schwingungen verändert.

Dabei hat die Größe der Gitter- oder Anodenspannung an und für sich nichts mit der Entstehung dieser oder jener Schwingungsart zu tun, da bei ein und derselben E_g und E_a beide Schwingungsarten erhalten werden können. Siehe z. B. Kurven A und V, Fig. 7.

Gehen wir jetzt zur näheren Betrachtung der Eigenschaften der Schwingungen der GM-Art über, so sehen wir schon aus Fig. 2, daß die Forderung der Theorie, λ solle von der Gitterspannung unabhängig sein, desto strenger erfüllt ist, je höher die Gitterspannung und je positiver oder je weniger negativ die Anodenspannung ist. Bei negativer Anodenspannung verkürzt sich der Bereich, in welchem die GM-Schwingungen

vorkommen, die Neigung und Krümmung der E_g-Kurve wird größer (Kurven III $E_a = 0$; VI $E_a = -4$; VII $E_a = -9$; VIII $E_a = -12$ der Fig. 2). Dasselbe Verhalten möge durch die Kurven der Fig. 3 erläutert werden — Röhre Nr. 42; $2r_a = 1{,}6$ cm; $2r_g = 0{,}62$ cm; $2r_0 = 0{,}012$ cm.

Das Verhalten der Wellenlänge der GM-Schwingungen bei Veränderung der Anodenspannung ist aus den Kurven I, II und III der Fig. 4 ersichtlich. Auch hier ist die Forderung $\lambda = \text{const}$ desto strenger erfüllt, je höher E_g und E_a sind. Außer einer kleinen Neigung gegen die Abszissenachse zeigen die λE_g-Kurven der GM-Schwingungen auch eine Krümmung, die bei Verfolgung der Kurve in der Richtung der wachsenden E_g zunimmt und die Kurve nach unten konkav macht. Durch diesen Umstand unterscheiden sich die λE_g- und die λE_a-Kurven der GM-Schwingungen grundsätzlich von den betreffenden Kurven der S-Schwingungen,

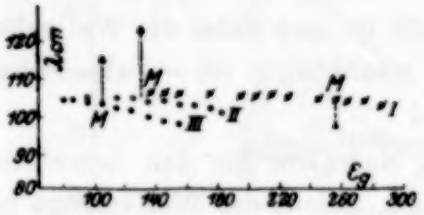


Fig. 3.
Röhre Nr. 42. $L = 50$ cm, $J_e = 30$ mA,
$E_a = -27{,}7$, $-6{,}7$, $+0{,}3$ Volt.

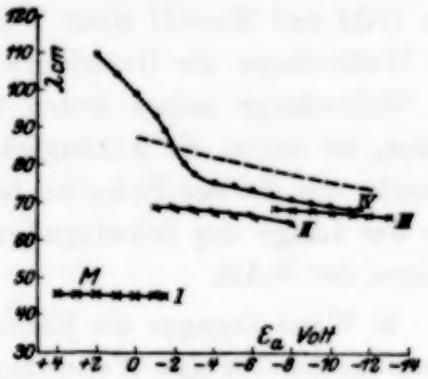


Fig. 4.
Röhre Nr. 40.

	I	II	III	IV
E_g Volt	236	96	69	76
L cm	15	30	30	0

$J_e = 30$ mA.

die in allen Fällen mit einer entgegengesetzten Krümmung verlaufen, wie es auch die theoretische Kurve von Scheibe tut.

Die Intensität der GM-Schwingungen, wie sie sich durch den Ausschlag des mit dem Thermoelement des sekundären Lecherschen Drahtsystems verbundenen Galvanometers kennzeichnet, liefert ein bestimmtes Maximum, welches bei derselben Gitterspannung auftritt wie das Maximum des durch die Schwingungen hervorgerufenen Anodenstroms. Dieses Maximum liegt näher zur unteren als zur oberen Grenze des Gitterspannungsbereichs, welcher der entsprechenden Oberschwingung des Systems entspricht, wie es schon von Gill und Morell beobachtet worden ist.

Von der Annäherung, mit welcher die Wellenlänge der GM-Schwingungen den Wellenlängen der Oberschwingungen des schwingenden Systems entspricht, gibt folgende Tabelle ein Beispiel.

Tabelle 1.

Röhre Nr. 40			Röhre Nr. 42		
L cm	$\lambda_{ber.}$ cm	$\lambda_{beob.}$ cm	L cm	$\lambda_{ber.}$ cm	$\lambda_{beob.}$ cm
15	45,2[2]	45,2	0	136,9[1]	136,9
23	56,7[2]	57,2	40	93,2[2]	93,6
30	66,5[3]	69,0	45,4	101,7[2]	102,5
50	55,6[3]	56,0	50	108,8[2]	106,4

[1] Grundschwingung. [2] Erste Oberschwingung. [3] Zweite Oberschwingung.

In dieser Tabelle bezieht sich $\lambda_{beob.}$ auf Schwingungen maximaler Intensität. Tabelle 1 ist nach der Formel (1) berechnet worden, wobei die in dieser Formel vorkommende Größe des Verhältnisses der Kapazitäten k/k_0 aus den Zahlen der ersten Zeile dieser Tabelle ermittelt worden ist. Die Abweichungen zwischen $\lambda_{ber.}$ und $\lambda_{beob.}$ sind durch die noch vorhandene Verzerrung des Systems im Innern der Röhre (kleine Verbiegungen der Drähte, das Gitter haltende Querdrähtchen, dünnere Einschmelzungsstellen aus Platin usw.) sowie durch eine mögliche Veränderung der Röhrenkapazität bei verschiedenen Betriebsbedingungen zu erklären[1]. Außerdem verfälscht die vorhandene, obwohl geringe Abhängigkeit der Wellenlänge von den Spannungen, die auf die Notwendigkeit einer Ergänzung der Theorie hinweist, den Wert, der als $\lambda_{beob.}$ in die Tabelle einzusetzen ist.

Zur Besprechung der Eigentümlichkeiten übergehend, welche die S-Schwingungen aufweisen, betrachten wir die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Anodenspannung und nehmen als Beispiel die Kurve der Fig. 5, welche sich auf eine russische Senderröhre („Tschernyschoff", Leningrad, $2r_a = 1{,}9$; $2r_g = 0{,}8$; $2r_0 = 0{,}015$) bezieht. Die Kreise stellen die beobachteten Wellenlängen dar. Die gestrichelte Kurve ist die nach Scheibe berechnete. Wie ersichtlich, stimmen die beobachteten und die berechneten Werte im Bereich $E_a = -10^v$ bis $E_a = -65^v$ nahe überein. Bei höheren Anodenspannungen werden die beobachteten Wellenlängen größer als die berechneten. Die beobachtete Kurve verläuft steiler

[1] Vgl. Gill und Morell, l. c.

als die berechnete. Diese Abweichungen von den Formeln von Scheibe zeigen durchweg alle unsere Beobachtungsreihen, die S-Schwingungen betreffen. Mehr noch, wir finden denselben Gang der beobachteten λE_a-Kurven bei Scheibe, wenn wir seine Kurven, l. c., S. 73 bis 77, Fig. 11 bis 14 genauer betrachten.

Im Bereich $E_a < -10^v$ fallen unsere beobachteten λE_a-Kurven nicht genau mit den theoretischen Kurven von Scheibe zusammen, sondern verlaufen ihnen beinahe parallel. Denselben Verlauf finden wir auch in einigen Kurven der erwähnten Arbeit von Scheibe (Fig. 13, S. 76). Wir sehen also, daß die S-Schwingungen nicht nur in den hauptsächlichen Zügen der λE_g- und λE_a-Beziehungen mit den von Scheibe beobachteten Schwingungen übereinstimmen, sondern auch in den Abweichungen der beobachteten von den nach Scheibe berechneten Kurven.

Als Beispiel der Beziehungen zwischen λ und E_g bei S-Schwingungen betrachten wir die Kurve der Fig. 6, welche sich wiederum auf die Röhre

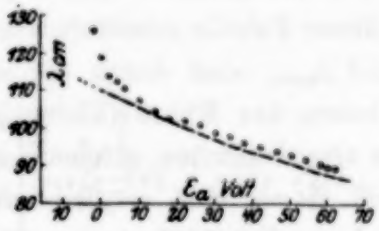


Fig. 5.
Röhre „Tschernyschoff".
$E_g = +270$ Volt, $J_e = 32{,}0$ mA.
Die E_a-Werte rechts von Null sind negativ.

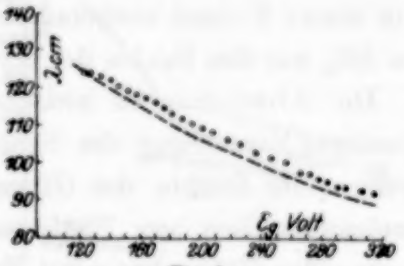


Fig. 6.
Röhre „Tschernyschoff".
$E_a = -34$ Volt, $J_e = 32{,}0$ mA.

„Tschernyschoff" bezieht und bei einer Anodenspannung gleich — 34 Volt aufgenommen worden ist. Wir finden wieder einen nahen Verlauf der beobachteten und der berechneten Werte. Bei anderen Röhren verlaufen die λE_g-Kurven den nach Scheibe berechneten ebenso parallel. Die Größe des Abstandes, um welchen die berechnete Kurve verschoben werden muß, um in unmittelbare Nähe der beobachteten Punkte zu kommen und die Richtung dieser Verschiebung aufwärts oder abwärts hängt von der Anodenspannung ab, bei welcher diese Kurve aufgenommen ist, was nach dem Verlauf der λE_a-Beziehung ja verständig ist.

Wenn die Gitterspannung so weit erniedrigt wird, daß sich eine Raumladungswolke um den Glühfaden bildet, so daß zur Herstellung desselben Emissionsstromwertes eine merkliche Steigerung des Heizstroms erforderlich wird, so hört die Wellenlänge bei Erniedrigung der Gitter-

spannung zu wachsen auf und wird vielmehr kleiner[1]. Wenn aber die ganze λE_g-Kurve bei schwächerem Heizstrom aufgenommen wird und dementsprechend die Raumladungswolke nur bei kleineren E_g-Werten ins Spiel tritt, so erstreckt sich der normale Gang der λE_g-Kurve auch bis

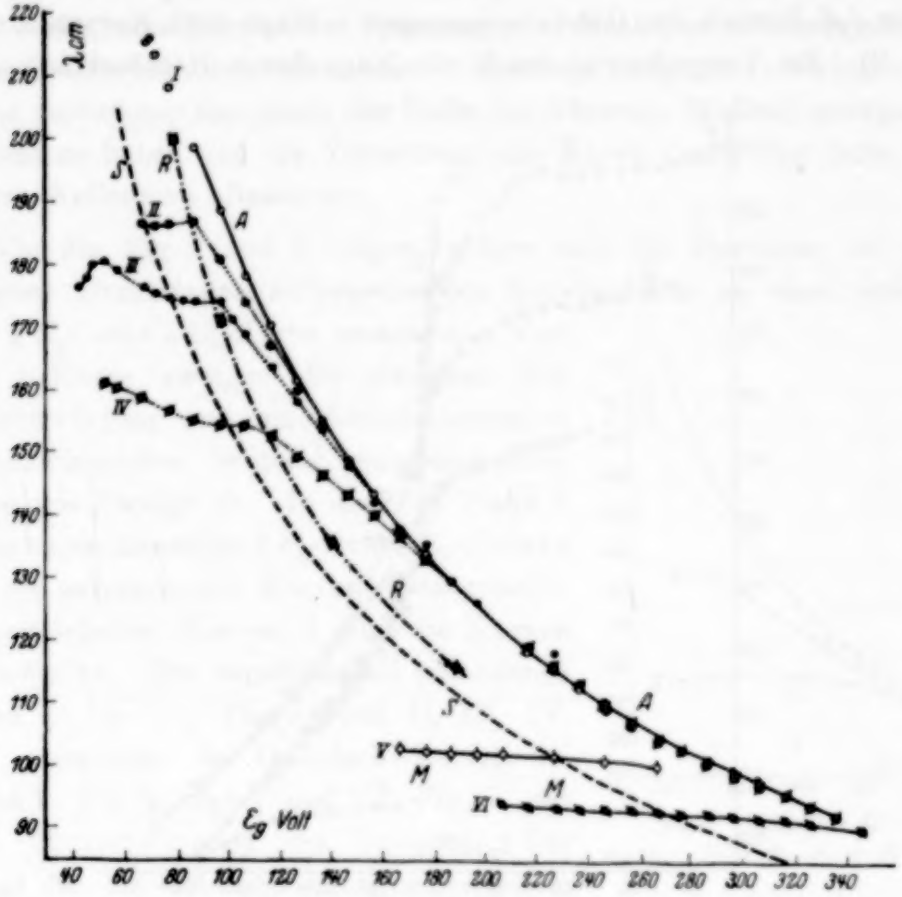


Fig. 7.
Röhre 42. $E_a = 0$.

	L	J_e		L	J_e	
■	40 cm	30 mA	◕	13 cm	20 mA	▣ λ berechnet
○	21 „	20 „	◇	45,4 „	20 „	
●	9 „	20 „	▣	5 „	20 „	

zu kleineren Werten von E_g, wo wiederum die Umbiegung dieser Kurve nach unten eintritt (vgl. hierzu Kurven IX und X, Fig. 2).

Was die Intensität der S-Schwingungen betrifft, so zeigt diese nicht denselben regelmäßigen Gang wie die Intensität der GM-Schwingungen.

---

[1] Die gleiche Erscheinung wurde von dem einen von uns an Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren beobachtet, eine durch Herabsetzung der Ionenzahl hervorgerufene Verbreiterung der negativen Raumladung hatte auch da eine Verkleinerung der Wellenlänge zur Folge. (N. Kapzov, ZS. f. Phys. **35**, 129, 1925.)

Es treten zuweilen zwei Intensitätsmaxima auf, und die Lage eines Maximums stimmt nicht mit der Lage des Maximums des Anodenstroms überein. In der Regel hörten die S-Schwingungen bei Verkürzung der Wellenlänge durch Steigerung von E_g oder Erniedrigung von E_a wegen der Verminderung ihrer Intensität auf, beobachtbar zu sein, noch lange bevor der Bereich der GM-Schwingungen anfängt (vgl. Kurven I und II, Fig. 2). Bei Vergrößerung der Wellenlänge durch Herabsetzung von E_g

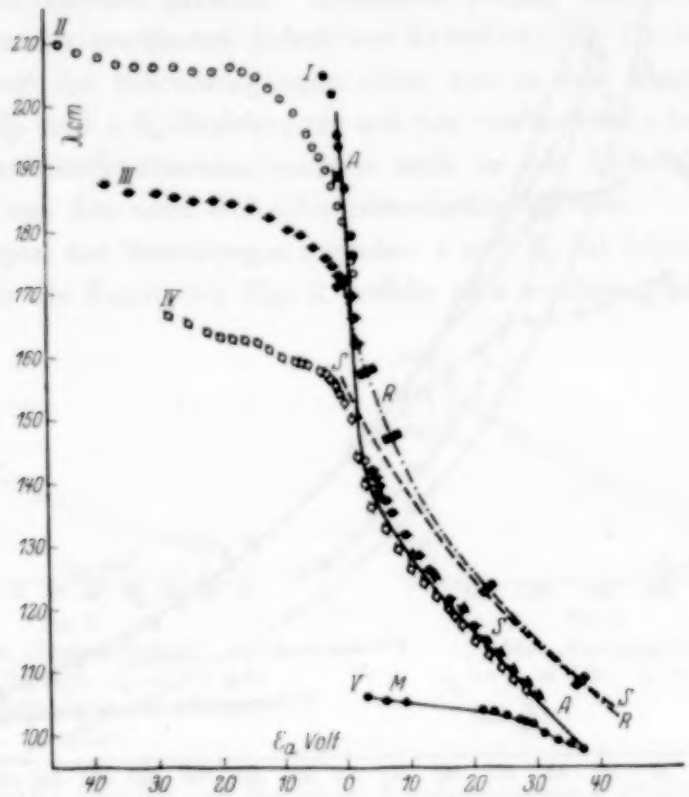


Fig. 8. Röhre Nr. 42. $E_g = 96{,}85$ Volt.

		L	J_e			L	J_e	
IV	○	5 cm	20 mA		■	15 cm	30 mA	λ berechnet.
II	○	13 „	20 „	V	●	50 „	30 „	V bezieht sich auf die
I	●	21 „	20 „	III	◆	9 „	20 „	1. Oberschwingung.

Die E_a-Werte sind nach rechts von Null negativ, nach links positiv.

oder durch Steigerung von E_a wird dagegen die Intensität der S-Schwingungen nicht bis auf Null herabgesetzt, sondern die Wellenlänge wird kleiner, als ihrem normalen Verlauf entsprechen würde. Die Neigung der λE_g-Kurve wird kleiner, ihr Gang wird ziemlich unregelmäßig. Weiter verläuft die λE_g-Kurve eine kurze Strecke beinahe horizontal, um dann wieder zu steigen. Die Wellenlänge des horizontalen Stückes der Kurve entspricht ungefähr der Grundschwingung des schwingenden Systems. Bei Vergrößerung der Wellenlänge der Grundschwingung durch

Verlängerung der Drähte erstreckt sich auch der regelmäßige Gang der λE_g-Kurve bis zu kleineren E_g. Es entsteht also bei Annäherung an den Bereich der Grundschwingung des Systems eine Art Übergang zwischen den Schwingungen der S-Art und der GM-Art.

Um eine λE_g-Kurve oder eine λE_a-Kurve, welche sich durch den ganzen verfügbaren Bereich der Spannungen erstreckt, zu erhalten, müssen wir einzelne Beobachtungsreihen bei verschiedenen Längen des schwingenden Systems aufsuchen, um (nach der Seite der kürzeren Wellen) genügende Intensität zu haben und die Verzerrung der Kurve (nach der Seite der längeren Wellen) zu eliminieren.

Wie die Fig. 7 und 8 zeigen, setzen sich die einzelnen bei verschiedenen Drahtlängen aufgenommenen Kurvenstücke zu einer einheitlichen λE_g- oder λE_a-Kurve zusammen. Von dieser S-Kurve zweigen die einzelnen der Grundschwingung und den Oberschwingungen des schwingenden Systems entsprechenden Kurven wie Zweige ab. In den Fig. 7 und 8 sind die experimentellen λE_g- bzw. λE_a-Kurven durch die ausgezogenen Kurven A dargestellt. Die gestrichelten Kurven S sind die Kurven von Scheibe. Die experimentell gefundenen Kurven II bis IV, Fig. 8, und II, III, IV, Fig. 7, entsprechen der Grundschwingung, die Kurven V, Fig. 8, und V und VI, Fig. 7, der ersten Oberschwingung des Systems. Der Verlauf der die GM-Schwingungen betreffenden Kurven, tangential zu den Kurven der S-Schwingungen, tritt sehr deutlich in den Kurven der Fig. 9 hervor, die bei einem stärkerem Emissionsstrome $J_e = 30$ mA für die Röhre Nr. 42 bei $E_a = -3{,}7$ aufgenommen sind

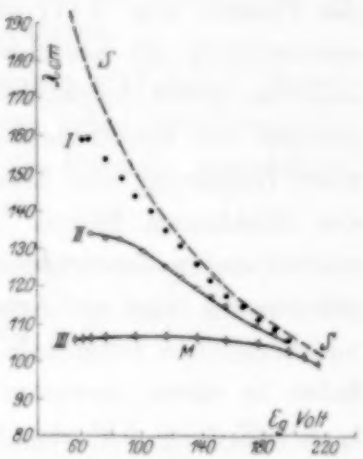


Fig. 9. Röhre Nr. 42.
$E_a = -3{,}7$ Volt, $J_e = 30$ mA.

	L	
I	15 cm	S-Kurve.
II	0 „	Grundschwingung.
III	50 „	1. Oberschwingung.

Diskussion der Beobachtungsresultate. Auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen Resultate darf als festgestellt betrachtet werden, daß ein und dieselbe Elektronenröhre in der B- und K-Schaltung Schwingungen sowohl nach Art der von Gill und Morell, als auch nach Art der von Scheibe beobachteten erzeugen kann; daß also den zwei am Anfang erwähnten Erklärungsweisen gemäß auch zwei verschiedene Schwingungen erzeugende Erscheinungen in ein und derselben Röhre stattfinden können. Reine GM-Schwingungen entstehen, wenn die

Energiebilanz von Gill und Morell erfüllt ist, reine S-Schwingungen dagegen, wenn diese Bilanz nicht erfüllt ist, in der Bewegung der Elektronen die nötige Ordnung eintritt und diese Ordnung von den Spannungsschwingungen von Gitter, Anode und Glühdraht nicht gestört wird.

Es entsteht weiterhin die Frage nach den Abweichungen der beobachteten Wellenlängen von den Angaben der Theorie. Nun sind ja bei jeder Prüfung einer Theorie die Ursachen der Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung in den der Theorie zugrunde gelegten vereinfachenden Annahmen zu suchen.

1. In dem vorliegenden Falle scheint uns die wichtigste dieser Annahmen zu sein, daß die Theorie von Scheibe die Spannungsunterschiede zwischen Glühfaden, Gitter und Anode als durchweg konstant ansieht, die Theorie von Gill und Morell die Amplituden dieser Spannungsunterschiede als verschwindend klein gegenüber den Spannungsunterschieden selbst betrachtet. Die Berücksichtigung der Potentialschwingungen der Elektroden der Röhre könnte, wie uns scheint, auch zu einer Erklärung des Entstehens einer teilweise geordneten Bewegung der Elektronen führen. Die vorläufigen Ergebnisse einer demnächst erscheinenden theoretischen Arbeit des einen von uns berücksichtigend, nehmen wir hier als Arbeitshypothese an, daß unter der Wirkung der veränderlichen Potentiale alle diejenigen Elektronen, welche den Glühfaden in einem gewissen Augenblick t_0 sowie zu den Zeiten $t_0 + T$, $t_0 + 2T$, $t_0 + 3T$ usw. verlassen — wo T die Periode der Bewegung dieser Elektronen und zugleich die Periode der Potentialschwingungen ist —, ebenso wie alle Elektronen, deren Austritt aus dem Glühfaden einen kleinen Bruchteil der Schwingungsperiode früher oder einen kleinen Bruchteil der Periode später stattfindet, mehrmals zwischen Glühfaden und Anode hin und her pendeln, jedesmal teilweise vom Gitter aufgefangen, während alle anderen Elektronen entweder bei der ersten Hinbewegung von der Anode oder bei der ersten Rückbewegung von dem Glühfaden aufgefangen werden. Im folgenden bezeichnen wir diese um das Gitter herumpendelnden Elektronen als „wirkende“ Elektronen. Es ist einleuchtend, daß, wenn die Spannungsamplituden einen von Null verschiedenen Wert haben, die Durchlaufszeit der wirkenden Elektronen, welche die Wellenlänge der S-Schwingungen bestimmt, einen anderen Wert wie bei $E_g = E_a = 0$, und demnach als nach den Formeln von Scheibe haben muß. Für eine zahlenmäßige Durchrechnung (z. B. auf Grund graphischer Integration der Bewegungsgleichung) zwecks eines

quantitativen Vergleichs mit den Beobachtungsresultaten fehlt zurzeit noch das genügende experimentelle Material über den Betrag der Amplituden E_g und E_a [1].

2. Die Theorie von Scheibe vernachlässigt den Spannungsabfall längs des Glühdrahtes. Alle E_g- und E_a-Werte sind in vorliegender Arbeit in bezug auf den Mittelpunkt des Glühdrahtes gegeben, wobei der halbe Spannungsabfall längs des Glühdrahtes 1,5 bis 2 Volt betrug. Ein Blick auf die in dieser Arbeit vorgeführten Kurven zeigt, daß ein Unterschied in den Spannungen von dieser Größenordnung nur eine geringe Änderung von λ hervorruft, die weit von der tatsächlich beobachteten Differenz $\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber.}}$ übertroffen wird. Der Spannungsabfall könnte demnach nur in einem geringen Maße zur Erklärung dieser Differenz herangezogen werden. Ebensowenig könnte eine Ungenauigkeit von 0,1 mm in den Werten von r_a und r_g die erwähnte Differenz erklären.

3. Die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen wird in der Theorie von Scheibe gleich Null angenommen. Es liegen keine Schwierigkeiten vor, eine mittlere Austrittsgeschwindigkeit in die Formeln einzuführen. Man erhält dann anstatt der Formel von Scheibe:

$$\lambda = \frac{4\,c\,r_g}{\sqrt{2\,\frac{\varepsilon}{m}\,E_g .10^8}} \left\{ f\left(\sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}\right) + g\left(\sqrt{\frac{E_g}{E_g - E_a}\lg_e \frac{r_a}{r_g}}\right)\right\} \text{cm}, \qquad (2)$$

wenn man denselben Gang in der Rechnung verfolgt, die folgende Formel:

$$\lambda = \frac{4\,c\,r_g}{\sqrt{2\,\frac{\varepsilon}{m}\,E_g\,10^8\ \text{Volt}}} \left\{ \sqrt{\frac{E_g}{E_g + V_0}}\, f(x_1) - \frac{r_0}{r_g}\sqrt{\frac{E_g}{V_0}}\, f(x_2) + \sqrt{\frac{E_g}{E_g + V_0}}\, g(x_3)\right\}, \qquad (3)$$

wo

$$x_1 = \sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}\left(1 + \frac{V_0}{E_g}\right)}; \qquad x_2 = \sqrt{\frac{V_0}{E_g}\lg_e \frac{r_g}{r_0}};$$

$$x_3 = \sqrt{\frac{E_g + V_0}{E_g - E_a}\lg_e \frac{r_a}{r_g}}$$

[1] Einige nach der Methode des Peakvoltmeters angestellte Vorversuche, die zurzeit weitergeführt werden, deuten für die Spannungsamplituden eine Größenordnung von 10 bis 15 Volt an.

und V_0 die Austrittsgeschwindigkeit in der dieser Geschwindigkeit äquivalenten Voltzahl ausdrückt: $V_0 = \frac{v_0^2}{2\,\varepsilon/m}$; $f(x)$ und $g(x)$ bedeuten in (2) sowie in (3) die Funktionen:

$$f(x) = x \,.\, e^{-x^2} \int_0^x e^{u^2}\, du, \qquad g(x) = x \,.\, e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2}\, du.$$

Der Unterschied von λ, nach den Formeln (3) und (2) berechnet, hat die Größenordnung von einigen Zentimetern und wächst selbstverständlich mit einer Steigerung des Heizstromes sowie mit einer Verringerung von E_g. Wir unterlassen es hier, genauere Zahlenangaben zu machen, weil wir im folgenden Paragraphen die Anfangsgeschwindigkeit gleichzeitig mit der Raumladungswirkung berücksichtigen.

4. Die Theorie von Scheibe vernachlässigt jegliche Raumladung. Die von ihm angenommene Potentialverteilung genügt der Gleichung

$$\Delta V = 0.$$

Um die Wirkung der Elektronen, die sich zwischen Glühfaden, Anode und Gitter bewegen, zu berücksichtigen, hat man[1] von der Gleichung $\Delta V = -4\pi\varrho$ auszugehen, die für zylindrische Elektrodenanordnung die Form annimmt:

$$r\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{dV}{dr} = -4\pi\varrho. \tag{4}$$

ϱ ist die Raumladungsdichte im Abstand r von der Achse des Glühfadens. Bei konstanter Gitter- und Anodenspannung kann man weiter die Gleichung benutzen:

$$\frac{mv^2}{2} = \varepsilon V, \tag{5}$$

wo v, m und ε die Geschwindigkeit, Masse und Ladung des betreffenden Elektrons und V der von ihm durchlaufene Potentialunterschied sind. Mit Benutzung der einleuchtenden Beziehung $i = -2\pi r\varrho v$ erhält Langmuir aus (4) und (5) die Gleichung:

$$r\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{dV}{dr} = \frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{\varepsilon/m}\,\sqrt{V}}. \tag{6}$$

[1] I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **2**, 450, 1913; Phys. ZS. **15**, 348, 516, 1914.

Bei Berücksichtigung einer für alle Elektronen gleichen Austrittsgeschwindigkeit v_0 ist anstatt (5)

$$\frac{m v^2}{2} - \frac{m v_0^2}{2} = \varepsilon V \tag{5'}$$

zu setzen. Wenn man noch setzt:

$$V_1 = V + V_0 = V + \frac{v_0^2}{2\,\varepsilon/m},$$

so erhält man auf demselben Wege wie (6)

$$r \frac{d^2 V_1}{d r^2} + \frac{d V_1}{d r} = \frac{i \sqrt{2}}{\sqrt{\varepsilon/m}\,\sqrt{V_1}}. \tag{7}$$

Es ist kein allgemeines Integral der Gleichung (7) bekannt und auch keine partikulare Lösung für unseren Fall (Sättigungsstrom). Deshalb wurde eine Schätzung des Betrages, um welchen die Raumladungswirkung und die Anfangsgeschwindigkeit die Durchlaufszeit eines Elektrons im Vergleich zu dem durch die Formeln von Scheibe gegebenen Werte verändern können, auf dem Wege eines der graphischen Integration analogen Rechnungsverfahrens vorgenommen. Diese rechnerische Integration liefert die Potentialverteilung im Innern der Röhre in Form einer Tabelle. Weiter schreiben wir nach dem Verfahren von Scheibe, da die Geschwindigkeit eines Elektrons in jedem Punkte

$$v = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m} V_1},$$

für die Durchlaufszeit Glühfaden—Gitter:

$$\tau_1 = \int_{r_0}^{r_g} \frac{1}{v}\, d r = \int_{r_0}^{r_g} \frac{d r}{\sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{m}}\,\sqrt{V_1}},$$

Durchlaufszeit Gitter—Anode:

$$\tau_2 = \int_{r_g}^{r_a} \frac{1}{v}\, d r = \int_{r_g}^{r_a} \frac{d r}{\sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{m}}\,\sqrt{V_1}}$$

und schließlich

$$\lambda = 2\,c\,.\,(\tau_1 + \tau_2).$$

Die Werte der bestimmten Integrale wurden auf Grund der Trapezregel in üblicher Weise nach den Werten der für V_1 erhaltenen Tabelle berechnet, wobei für genügend kleine Intervalle an Stellen großer Krümmung gesorgt wurde.

In der Gleichung (7) kommt die Stromstärke für 1 cm Länge des Glühdrahtes vor. Als solche darf bei der Ausführung der oben skizzierten Rechnung nicht einfach die Stärke des Emissionsstromes im Zwischenraum Glühfaden—Gitter und nicht einfach die Stärke des Anodenstromes im Zwischenraum Gitter—Anode gesetzt werden, weil ja die Elektronen teilweise um das Gitter herumpendeln und die Raumladungsdichte deshalb größer ist als diejenige, welche den Strömen J_e und J_a allein entsprechen würde. In der Tabelle 2 sind die Resultate einer Durchrechnung für die Röhre Nr. 42 bei $J_e = 20$ mA dargestellt. Die bei dieser Rechnung in Formel (7) für die Stromstärke i angenommenen Werte[1] wurden mit Berücksichtigung der mittleren Raumladungsdichte auf dem Wege eines „wirkenden" Elektrons berechnet, welche von den sich zur Anode hin bewegenden sowie von den zurückkehrenden und den um das Gitter oszillierenden Elektronen herrührt, wobei als „Durchlässigkeitskoeffizient" (Anzahl der vom Gitter durchgelassenen Elektronen durch die Gesamtzahl der auf das Gitter fallenden dividiert) der Wert des Quotienten: doppelter Anodenstrom/Emissionsstrom $\frac{2J_a}{J_e}$ angenommen wurde. (Der Anodenstrom ist doppelt zu rechnen, weil ja nur ungefähr die Hälfte der vom Gitter durchgelassenen Elektronen die Anode trifft.) Die Austrittsdauer der wirkenden Elektronen ist dabei zu einem Sechstel der Schwingungsperiode T angenommen. Als V_0 ist 0,2012 Volt gesetzt, was der „wahrscheinlichsten" Austrittsgeschwindigkeit bei der aus dem „Heizmaße" ermittelten Temperatur des Glühfadens entspricht.

In Tabelle 2 ist λ_{kg} der Anteil der Wellenlänge, welcher der Durchlaufszeit des Elektrons auf der Strecke Glühfaden–Gitter; λ_{ga} der Anteil der Wellenlänge, welcher der Durchlaufszeit der Strecke Gitter–Anode entspricht. Mit Sch sind dieselben Werte, wie sie sich nach den Formeln von Scheibe ergeben, bezeichnet.

---

[1] $\bar{i}_{kg} = 16{,}432$ mA, $\bar{i}_{ga} = 11{,}795$ „ } bei $E_a = 0$. $i_{kg} = 17{,}521$ mA, $\bar{i}_{ga} = 12{,}620$ „ } bei stark negativer Anode, wenn keine Elektronen von ihr aufgefangen werden.

Auf Grund der in Tabelle 2 angegebenen Werte sind die Kurven R in die Fig. 7 und 8 eingezeichnet. Die berechneten Punkte, durch welche diese Kurven gezogen sind, sind auf den Kurven angegeben.

Tabelle 2.

E_g Volt	λ_{kg} cm	$\lambda_{kg\,\mathrm{Sch}}$ cm	Differenz cm
76,77	47,17	43,70	+ 3,47
93,75	40,90	39,03	+ 1,87
114,11	36,48	35,37	+ 1,11

$E_a = -0{,}20$ Volt.

E_g Volt	λ_{ga} cm	$\lambda_{ga\,\mathrm{Sch}}$ cm	$\lambda_{ga} - \lambda_{ga\,\mathrm{Sch}}$ cm
78,18	153,11	130,41	+ 22,70
95,03	131.46	118,38	+ 13,08
140,30	102,59	97,53	+ 5,06
188,47	87,82	84,23	+ 3,59

$E_g = 96{,}85$ Volt.

E_a Volt	λ_{ga} cm	$\lambda_{ga\,\mathrm{Sch}}$ cm	$\lambda_{ga} - \lambda_{ga\,\mathrm{Sch}}$ cm
— 4,07	117,38	109,81	+ 13,08
— 7,92	106,32	103,15	+ 3,17
— 22,39	82,90	83,84	— 0,94
— 37,53	68,08	69,85	— 1,77

Wie aus den Kurven R und S ersichtlich, ist die Berücksichtigung der Raumladewirkung imstande, den steileren Verlauf der experimentellen λE_a-Kurve gegenüber der theoretischen Kurve von Scheibe zu erklären[1].

[1] Daß die λE_a-Kurve infolge der Raumladungswirkung steiler als bei $\varrho = 0$ verlaufen muß, kann auch durch folgende Überlegung erläutert werden. Beim Vorhandensein einer negativen Ladung muß das Potential in jedem Punkte im Innern der Röhre und dementsprechend auch die Geschwindigkeit eines vom Felde der Röhre beschleunigten Elektrons niedriger sein als bei $\varrho = 0$. Bei $\varrho \neq 0$ hat die Bahn des Elektrons, das in beiden Fällen bis zu der Anode gelangt (der von Gill, Phil. Mag. **49**, 933, 1925, diskutierte Fall kommt hier nicht in Betracht), dieselbe Länge. Deshalb müssen wegen kleinerer Geschwindigkeit bei $\varrho \neq 0$ die Durchlaufszeit und die Wellenlänge größer sein als bei $\varrho = 0$. Bei negativem E_a dagegen ist zwar die Geschwindigkeit eines Elektrons in jedem Punkte seiner Bahn bei dem Vorhandensein einer negativen Raumladung ebenfalls geringer als

Was die hier gewonnene neue theoretische λE_g-Kurve betrifft, so verläuft sie den beobachteten Werten näher als die Kurve von Scheibe. Bei $E_a = 0$ und E_g von der Größenordnung 60 bis 100 Volt wird durch Berücksichtigung von Raumladung und Anfangsgeschwindigkeit die Differenz $\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber.}}$ auch quantitativ aufgehoben. Wir ziehen also den Schluß, daß die Raumladungswirkung neben der Veränderlichkeit der Gitter- und Anodenspannungen einen beträchtlichen Einfluß auf die Wellenlänge der S-Schwingungen und den Verlauf der λE_g- und λE_a-Kurven hat.

Beim Vergleich der Resultate der oben skizzierten Rechnung mit den nach den Formeln (2) berechneten Werten zeigte sich, daß die von Scheibe gegebenen Tabellen der Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ einer Ergänzung bedürfen, wenn man nicht Fehler bis zu 5% der berechneten Größe zulassen oder nicht komplizierte oder graphische Interpolationsmethoden gebrauchen will. Es wurde deshalb eine neue Tabelle der Funktion $f(x)$ durch direkte Berechnung des bestimmten Integrals nach der Simpsonschen Regel hergestellt, und es wurden die Werte der Funktion $g(x)$ nach den Tafeln der Wahrscheinlichkeitsfunktion in Czuber, „Wahrscheinlichkeitsrechnung", S. 385 berechnet. Da diese Tabellen eine Verwendung finden könnten, sind sie hier wiedergegeben.

5. Was die beobachteten Eigentümlichkeiten der GM-Schwingungen anbetrifft, so sind die Abweichungen der Wellenlänge maximaler Intensität von den nach Gill und Morell berechneten Werten durch dieselben Ursachen wie die Differenz $\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber.}}$ bei den S-Schwingungen zu erklären, da ja der positive oder negative Arbeitsaufwand, der in der Theorie von Gill und Morell berechnet wird, von der Bewegungsart der Elektronen abhängen muß, diese Bewegung aber von den in den Punkten 1 bis 4 diskutierten Ursachen beeinflußt wird.

6. Um die eigentümliche Erscheinung des stetigen Überganges der Schwingungen der S-Art in Schwingungen der GM-Art im Bereich der Grundschwingung des schwingenden Systems zu erklären, bedarf die Theorie der S-Schwingungen einer weiteren Ausbildung. Wir erlauben uns den Gedanken auszusprechen, daß die in diesem Gebiet bestehenden

---

bei $\varrho = 0$, der Umkehrpunkt liegt aber bei dem Vorhandensein der negativen Raumladung näher zum Gitter als bei $\varrho = 0$; die Bahn des Elektrons wird kürzer; die Umlaufszeit und die Wellenlänge braucht nicht unbedingt länger zu sein als bei Abwesenheit jeglicher Raumladung. Deshalb muß jede mit Berücksichtigung der Raumladung gewonnene λE_a-Kurve steiler verlaufen als eine Kurve, welche die Raumladung nicht berücksichtigt. (Von der Austrittsgeschwindigkeit ist in dieser Überlegung abgesehen.)

Tabelle 3.

Tabelle der Funktion: $f(x) = x \cdot e^{-x^2} \int_0^x e^{u^2} du$.

x	$f(x)$	Differenz	x	$f(x)$	Differenz
0,1	0,009 94		1,65	0,637 04	
0,5	0,212 22	—	1,70	0,633 36	0,003 68
0,8	0,425 68	—	1,75	0,629 02	0,004 34
1,0	0,538 08	—	1,80	0,624 19	0,004 83
1,2	0,608 73	—	1,85	0,619 03	0,005 16
1,25	0,619 79	—	1,90	0,613 66	0,005 37
1,30	0,628 42	—	1,95	0,608 18	0,005 48
1,35	0,634 80	—	2,00	0,602 69	0,005 49
1,40	0,639 11	—	2,05	0,597 26	0,005 43
1,45	0,641 57	—	2,10	0,591 96	0,005 30
1,50	0,642 38	0,000 63	2,15	0,586 84	0,005 12
1,55	0,641 75	0,002 26	2,20	0,581 93	0,004 91
1,60	0,639 49	0,002 45			

Tabelle der Funktion: $g(x) = x \cdot e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2} du$.

x	$g(x)$	Differenz	x	$g(x)$	Differenz
0,70	0,686 36		0,96	1,764 98	
0,71	0,713 20	0,026 84	0,97	1,827 91	0,062 93
0,72	0,740 91	0,027 71	0,98	1,893 01	0,065 10
0,73	0,769 53	0,028 62	0,99	1,960 38	0,067 37
0,74	0,799 07	0,029 54	1,00	2,030 08	0,069 70
0,75	0,829 59	0,030 52	1,01	2,102 21	0,072 13
0,76	0,861 10	0,031 51	1,02	2,176 87	0,074 66
0,77	0,893 64	0,032 54	1,03	2,254 14	0,077 27
0,78	0,927 24	0,033 60	1,04	2,334 14	0,080 00
0,79	0,961 95	0,034 71	1,05	2,416 97	0,082 83
0,80	0,997 81	0,035 86	1,06	2,502 73	0,085 76
0,81	1,034 84	0,037 03	1,07	2,591 54	0,088 81
0,82	1,073 10	0,038 26	1,08	2,683 53	0,091 99
0,83	1,112 63	0,039 53	1,09	2,778 81	0,095 28
0,84	1,153 47	0,040 84	1,10	2,877 52	0,098 71
0,85	1,195 66	0,042 19	1,11	2,979 79	0,102 27
0,86	1,239 27	0,043 61	1,12	3,085 76	0,105 97
0,87	1,284 33	0,045 06	1,13	3,195 58	0,109 82
0,88	1,330 91	0,046 58	1,14	3,309 41	0,113 83
0,89	1,379 05	0,048 14	1,15	3,427 40	0,117 99
0,90	1,428 81	0,049 76	1,16	3,549 73	0,122 33
0,91	1,480 25	0,051 44	1,17	3,676 57	0,126 84
0,92	1,533 44	0,053 19	1,18	3,808 11	0,131 54
0,93	1,588 44	0,055 00	1,19	3,944 53	0,136 42
0,94	1,645 32	0,056 88	1,20	4,086 03	0,141 50
0,95	1,704 14	0,058 82			
		0,060 84			

Schwingungen ihre Energie einerseits von einer sich im Takt mit der Periode der Schwingungen bewegenden Elektronengruppe, andererseits aus der Bewegung der Elektronen im allgemeinen nach der von Gill und Morell angegebenen Weise schöpfen. Es bleibt im schwingenden System eine Schwingung bestehen, bei der die Summe dieser beiden Energieanteile ein Maximum ist. Jedenfalls genügt für die Erklärung der Übergangsgebiete die Annahme eines gleichmäßigen Elektronenstromes durch das Gitter nicht mehr.

Diese Arbeit wurde in der Vakuum-Technischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Experimentalinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt.

Moskau, den 18. Juni 1927.

Über die Ursachen der Depolarisation des Lichtes in dispersen Systemen.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927.)

Es werden hier die möglichen Ursachen des kleinen Polarisationsgrades des von grob dispersen Systemen gestreuten Lichtes untersucht. Es wird gezeigt, daß bei Wassernebeln die Depolarisation durch die Zusammenwirkung verschieden großer Elemente erklärt werden kann. Bei gröber dispersen Suspensionen muß dagegen noch die Wirkung der Struktur bzw. der Form der Teilchen berücksichtigt werden.

Wie meine früheren Messungen zeigten[1], ist der Polarisationsgrad des von grob dispersen Suspensionen verschiedener Stoffe im Wasser gestreuten Lichtes viel geringer, als es die elektromagnetische Theorie der Lichtzerstreuung für Kugelteilchen entsprechender Größe fordert[2]. Es können diese Depolarisation im allgemeinen zwei Ursachen hervorrufen. Erstens besteht jedes disperse System in Wirklichkeit aus Elementen, die verschieden groß sind. Da der Polarisationsgrad des Lichtes, welches von einem Teilchen gestreut wird, in erster Linie eine Funktion der Teilchengröße ist, so muß die Verschiedenartigkeit der Teilchen die Polarisation in gewissem Maße beeinflussen. Da außerdem die Polarisation positive und negative Werte annehmen kann, ist es klar, daß bei passender Wahl der Zahlen verschieden großer Teilchen das Licht, welches sie streuen, vollständig depolarisiert werden kann. Es muß beton werden, daß alle in Frage kommenden dispersen Systeme von so kleiner Konzentration gedacht werden, daß von gegenseitiger Beleuchtung der Teilchen abgesehen werden kann. Würde man zu größeren Konzentrationen übergehen, so müßte die Sekundärbeleuchtung noch eine weitere Verkleinerung der Polarisation hervorrufen[3].

Außer dem Gesagten kann die Polarisation noch beträchtlich durch die innere Struktur der Teilchen beeinflußt werden. Exakte Rechnungen auf Grund der elektromagnetischen Theorie können natürlich für den Fall unregelmäßiger Teilchen nicht ausgeführt werden. Wenn die Teilchen genügend groß (größer als die Wellenlänge des Lichtes) sind, kann die Lichtzerstreuung an ihnen in gewöhnliche Reflexion und Brechung übergehen. Unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit der Ab-

---

[1] ZS. f. Phys. **41**, 493, 1927; **37**, 172, 1926.
[2] G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
[3] Vgl. ZS. f. Phys. **36**, 548, 1926.

lenkung des Lichtes dabei eine gewisse Funktion des Ablenkungswinkels ist, kann man zu quantitativen Verhältnissen gelangen, die auch in einigen Fällen mit dem Experiment stimmen [1]. Jedenfalls kann ein größeres Teilchen von komplizierter Innenstruktur als ein disperses System von großer Konzentration betrachtet werden. Die einzelnen Strukturelemente, aus denen das Teilchen aufgebaut ist, sind dabei einander derart nahe, daß die mehrfache Streuung sehr stark wird, was wieder eine bedeutende Depolarisation hervorrufen muß.

Um zu prüfen, in welchem Maße die Struktur der Teilchen die Polarisation des gestreuten Lichtes in Wirklichkeit verringern muß, kann man die optischen Eigenschaften von Suspensionen mit denen von Wassernebeln [2] vergleichen. Im Falle von Wassernebeln ist die disperse Phase flüssig, was die Kugelform der Elemente bedingt. Die Konzentration ist bei allen Suspensionen und Nebeln, die ich untersuchte, von derselben Größenordnung. Das Verhältnis des Volumens der dispersen Phase zum Dispersionsmittel ist dabei etwa 10^{-5} bis 10^{-6}. Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der maximalen (P_{max}) und minimalen (P_{min}) Werte der Polarisation für charakteristische Fälle. Dabei ist

$$A = P_{max} - P_{min}.$$

Der Wert von A kann als ein Maß des Polarisationszustandes des gestreuten Lichtes betrachtet werden. Die Ablenkungswinkel, welche dem Maximum und Minimum von P entsprechen, können bisweilen außer acht gelassen werden.

In Tabelle 1 sind nur solche Fälle zusammengestellt, wo P positive und negative Werte annimmt, was der Lichtzerstreuung durch Teilchen größer als etwa $0{,}3\,\mu$ entspricht. Nur in diesen Fällen ist die Depolarisation sehr groß. Sind die Teilchen kleiner, so ist P immer positiv, und es ist keine große Depolarisation zu beobachten (vgl. z. B. dispersen Kohlenstoff [3]). Das zeigt, daß die komplizierte Struktur und Verschiedenartigkeit der Teilchen nur bei größeren Elementen depolarisierend wirken.

Vergleicht man nun die Werte für A bei den Suspensionen und Nebeln in Tabelle 1, so ist ersichtlich, daß im zweiten Falle die Depolarisation kleiner ist. Insbesondere ist es beachtenswert, daß beim Nebel, welcher durch Zerstäubung erhalten wird und welcher Tropfen bis zur Größe von $100\,\mu$ enthält, der Wert von P sich der theoretischen

---

[1] ZS. f. Phys. **35**, 464, 1926.
[2] Ebenda **43**, 394, 1927.
[3] Ebenda **40**, 278, 1926.

Tabelle 1.

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Teilchengröße	P_{max}	P_{min}	A
HgS [1]	Wasser	von 0,3 bis 3 μ	+ 0,14	— 0,09	0,23
CdS [2]	„	$\leqq$ 2 μ	+ 0,03	— 0,12	0,15
S [3]	„	$\sim$ 0,4 μ	+ 0,035	— 0,074	0,109
Arsengrün [4]	„	$\leqq$ 2 μ	+ 0,10	— 0,05	0,15
Krapp [5]	„	$\leqq$ 2 μ	+ 0,09	— 0,09	0,18
Ultramarin [6]	„	$\leqq$ 2 μ	+ 0,07	— 0,04	0,11
Wassernebel durch Kondensation [7] . .	Luft	$\leqq$ 0,7 μ	+ 0,20	— 0,17	0,37
Wassernebel durch Zerstäubung [8] . .	„	von 1 bis 100 μ	+ 0,52	— 0,11	0,63

Zahl nähert. Einige Messungen, die an Suspensionen von so großen Teilchen vorgenommen wurden, ergaben immer, daß hier $P = 0$ ist.

Somit muß für so grobe Suspensionen angenommen werden, daß bei ihnen die Depolarisation fast ausschließlich durch Innenstruktur bewirkt wird.

Für den Nebel größeren Dispersionsgrades, welcher durch Kondensation erhalten werden kann, ist der Wert von P kleiner, als es die Theorie für Wasserkugeln entsprechender Größe ergibt [9]. Diese Tatsache kann durch Anwesenheit kleinerer Teilchen folgendermaßen erklärt werden.

In der Abhandlung „Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung im Wassernebel. I“ [10] habe ich angenommen, daß die optischen Eigenschaften des Nebels, welcher sich in einem Dampfstrahl kondensiert, nur durch die größten Teilchen bedingt sind.

Zieht man aber in Betracht, daß auch kleinere Teilchen vorhanden sein können, so wird die Erscheinung komplizierter. Wie in der erwähnten Arbeit gesagt ist, hat der sich kondensierende Dampfstrahl annähernd eine Kegelform. Ist x die Entfernung von der Dampfdüse

[1] ZS. f. Phys. **41**, 493, 1927, Tabelle 5.
[2] Ebenda, Tabelle 15.
[3] Ebenda **37**, 172, 1926.
[4] Ebenda **41**, 493, 1927, Tabelle 7.
[5] Ebenda, Tabelle 13.
[6] Ebenda, Tabelle 9.
[7] Ebenda **43**, 394, 1927.
[8] Ebenda **43**, 769, 1927.
[9] Vgl. H. Blumer, ebenda **32**, 119, 1925; **38**, 920, 1926.
[10] Ebenda **43**, 394, 1927.

eines zur Achse normalen Kegelschnittes, so wird die Entfernung zwischen diesem Schnitt und der Kegelspitze $x + b$ sein, wo b eine Konstante bedeutet [1].

Der Umfang dieses Kegelschnittes muß proportional $x + b$ sein. Unter der Annahme, daß die Kondensationszentren gleichmäßig in der Luft verteilt sind, muß die Zahl der Zentren, welche bei der entsprechenden Entfernung in den Dampfstrahl eindringen, auch proportional $x + b$ sein. Mit einer weiteren Annahme, daß alle Zentren gleich wirken, muß die Größe der Tropfen, die sich auf diesen Zentren kondensieren, gleich

$$\alpha = k[f(x_1) - f(x)] \tag{1}$$

sein. Hier ist α der Teilchenumfang in Wellenlängen gemessen, k eine Konstante und $f(x)$ bedeutet die Abhängigkeit dieser Größe von der Entfernung der Düse [2]. Von dieser Formel ausgehend, kann man die Größe der Tropfen berechnen, die sich auf den entsprechenden Zentren bilden. Die Zahl dieser Zentren wird nach dem Gesagten:

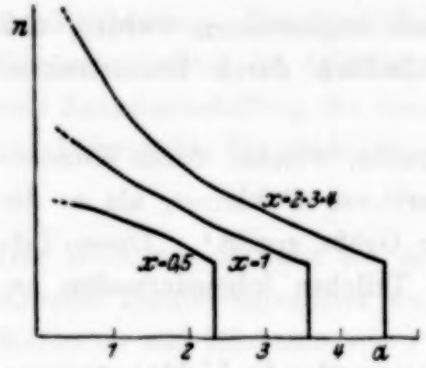


Fig. 1.

$$n = n_0(x + b) \tag{2}$$

sein, wo n_0 eine Konstante bedeutet. Selbstverständlich sind die vorgeführten Verhältnisse nur eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit [3].

Fig. 1 gibt die Beziehung zwischen α und n [4], welche in der beschriebenen Weise erhalten ist, für verschiedene Werte von x, wenn $k = 9{,}3$ und $b = 0{,}30$ ist.

Nachdem die Zahl der verschiedenen Teilchen bestimmt ist, kann die Polarisation P aus folgendem Ausdruck berechnet werden:

$$P = \frac{\int_0^\infty i_1 n\, d\alpha - \int_0^\infty i_1 n\, d\alpha}{\int_0^\infty i_1 n\, d\alpha + \int_0^\infty i_2 n\, d\alpha}. \tag{3}$$

[1] ZS. f. Phys. **43**, Fig. 2 (S. 397).

[2] Ebenda, **43**, 394, 1927, Formel (4) S. 396.

[3] So wird z. B. hier die Vereinigung der Teilchen zu größeren Tropfen nicht berücksichtigt.

[4] Relative Werte.

Hier ist i_1 die Intensität des gestreuten Lichtes, dessen elektrischer Vektor normal zur Visionsebene gerichtet ist, und i_2 der entsprechende Wert für das Licht mit dem elektrischen Vektor parallel zur Visionsebene. Die Werte von i_1 und i_2 können für den Ablenkungswinkel $\theta = 80^0$ aus den Kurven in meiner oben erwähnten Arbeit über Wassernebel entnommen werden. Somit können die Integrale in Formel (3) graphisch berechnet werden. Es ergibt sich dann die Kurve 1 in Fig. 2, welche gut mit dem Experiment[1] stimmt. Die Kurve 2 in Fig. 2 entspricht der Annahme, daß nur die größten Teilchen das Licht zerstreuen. Es kann somit in diesem Falle die Depolarisation durch die Wirkung von verschieden großen Teilchen erklärt werden.

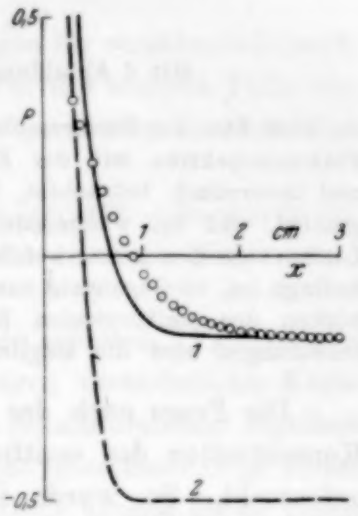


Fig. 2.

Zusammenfassung.

1. Wie einige frühere Arbeiten zeigten, ist die Polarisation des von gröber dispersen Systemen gestreuten Lichtes stets geringer, als es die Theorie fordert.

2. Diese Verkleinerung der Polarisation in Suspensionen wird durch: a) Verschiedenartigkeit der Teilchen und b) ihre unregelmäßige Form bzw. Struktur bedingt.

3. Dieselbe Erscheinung in Nebeln kann nur durch die verschiedene Größe der Elemente erklärt werden.

4. Bei größeren Konzentrationen kann die Depolarisation noch durch mehrfache Streuung verursacht werden.

Moskau, Phys. Institut der Technischen Hochschule, Mai 1927.

[1] ZS. f. Phys. **43**, 394, 1927.

Zur Frage nach der Intensität von Spektrallinien.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927).

Es wird hier der Zusammenhang der Intensität der Spektrallinien in Funken- und Flammenspektren mit der Konzentration des emittierenden Stoffes experimentell und theoretisch betrachtet, für Fälle, wo die Konzentration klein ist. Es wird gezeigt, daß bei wachsender Konzentration eine „scheinbare" Verbreiterung der Linien eintreten kann, welche durch die Lichtabsorption des emittierenden Mediums bedingt ist, im Gegensatz zur „wirklichen" Verbreiterung, die durch das Zusammenwirken der emittierenden Zentren hervorgerufen wird. Auf Grund dieser Erscheinungen wird die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse diskutiert.

Die Frage nach der Intensität der Spektrallinien als Funktion der Konzentration des emittierenden Stoffes wurde schon seit längerer Zeit untersucht. So wurde im Jahre 1879 eine ausführliche Arbeit von Gouy[1] veröffentlicht, in welcher die Intensität der Natrium-D-Linien als Funktion der Konzentration des Natriumdampfes in der emittierenden Flamme gemessen wird. Da aber diese Frage in einer allgemeineren Form bis in die letzte Zeit für kleinere Konzentrationen meines Wissens nicht betrachtet wurde[2], und da diese Frage für die quantitative Spektralanalyse von großer Bedeutung ist, so erlaube ich mir hier einige Ergebnisse mitzuteilen, die ich bei der Ausarbeitung der Methoden quantitativer Spektralanalyse von Mineralien erhielt.

Wenn eine leuchtende Schicht das Licht normal zu ihrer Oberfläche emittiert und alle Emissionszentren gleich strahlen (also gleiche Temperatur bei der Temperaturstrahlung haben), ist die Intensität J des emittierten Lichtes eine Funktion der Schichtdicke und der Konzentration des strahlenden Stoffes. Es ist nämlich:

$$J = J_{max}(1 - e^{-pd}) \tag{1}$$

und

$$J = J_{max}(1 - e^{-kC}), \tag{2}$$

wo J_{max} den maximalen Wert von J bedeutet, welcher bei $d = \infty$ oder $C = \infty$ erreicht wird.

d ist die Schichtdicke, C die Konzentration und p und k entsprechende Konstanten. Diese Formeln wurden in verschiedenem Zusammenhang von vielen Forschern für Fälle von Primär- und Sekundär-

[1] M. Gouy, Ann. chim. phys. (7) **18**, 5, 1879.

[2] Für praktische Zwecke wurde ein Zusammenhang zwischen der Intensität und der Konzentration des emittierenden Stoffes von W. Hempel und R. L. V. Klemherer, ZS. f. angew. Chem. **23**, 1756, 1910, festgestellt.

strahlern gebraucht[1]. Es muß aber betont werden, daß sie nur dann gültig bleiben, wenn die Emissionszentren ganz unabhängig voneinander sind.

Somit kann z. B. die zweite dieser Gleichungen für strahlende Dämpfe unter großem Druck nicht gebraucht werden. Für die meisten Fälle von Funken- und Flammenspektren müssen aber die genannten Gesetzmäßigkeiten gültig bleiben.

Formel (2) wurde von mir folgendermaßen geprüft. Es wurde ein elektrischer Funke zwischen zwei Platinelektroden in einem Fulgurator[2] erzeugt.

Der Strom wurde von einer Induktionsspule erhalten. Parallel den Primär- und Sekundärwicklungen der Spule waren veränderliche Kapazitäten geschaltet, durch welche die Stärke des Sekundärstroms reguliert werden konnte. Die Elektroden waren senkrecht übereinander in einem Abstand von 3 mm eingestellt. Die untere Elektrode konnte bis zu ihrem oberen Ende in eine Wasserlösung eines passenden Stoffes versenkt werden. Bei den weiter beschriebenen Messungen wurde eine $BaCl_2$-Lösung von verschiedenen Konzentrationen benutzt.

Ist die Apparatur auf eine bestimmte Stromstärke eingestellt, so kann in gewissen Grenzen die Intensität einer passenden Spektrallinie im Funkenspektrum durch die Formeln (1) bzw. (2) bestimmt werden. Die Konzentration des emittierenden Stoffes C im Funken muß dabei eine Funktion der Konzentration C_1 dieses Stoffes in der Lösung sein. Es wird dabei jedenfalls

$$\frac{dC}{dC_1} > 0$$

sein. Nimmt man an, daß die Verdampfung der Lösung bei der Funkenbildung von der Konzentration des emittierenden Stoffes unabhängig ist, so muß

$$\frac{dC}{dC_1} = \text{const}$$

sein. Daraus folgt, daß

$$J = J_{\max}(1 - e^{-K_1 C_1}) \tag{3}$$

sein muß. Es ist jedenfalls zu betonen, daß die Konstanten $J_{\max}$ und K_1 bei Veränderung der Beobachtungsbedingungen sich stark ändern können.

---

[1] M. Gouy, l. c.; F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **20**, 132, 1923; R. Mecke, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1921; G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925; **38**, 848, 1926.

[2] Vgl. A. Delachanol und A. Mermet, Journ. de phys. **5**, 10, 1876; C. R. **81**, 800, 1874.

Somit ist der Wert von K_1, der weiter gegeben wird, nur für die hier beschriebene Apparatur gültig.

Die Messungen der Intensität der Linien im erhaltenen Bariumspektrum wurden mit einem König-Martensschen Spektrophotometer (mit großer Dispersion) ausgeführt. Es wurden die Linien bei $\lambda = 493\ \mathrm{m}\mu$, $\lambda = 554\ \mathrm{m}\mu$ und eine Gruppe von Linien bei $\lambda = 585\ \mathrm{m}\mu$ photometriert. Um eine möglichst gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes durch den Funken zu erhalten, wurde vor der Beleuchtungsvorrichtung des Spektrophotometers ein Mattglas aufgestellt. Der zweite Spalt wurde mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas von einer einfachen Glühlampe beleuchtet. Nach den ersten Messungen ergab sich, daß die Elektroden bei der Arbeit sehr bedeutend durch Barium verunreinigt werden, und daß es kaum möglich ist, sie wieder ganz rein zu erhalten, obwohl sie bei der Reinigung längere Zeit ausgeglüht wurden. Außerdem ergab sich, daß auch der Funke ohne Barium für die erwähnten Wellenlängen ein nicht zu vernachlässigendes kontinuierliches Spektrum emittierte. Deshalb mußte Formel (3) für diesen Fall in folgender Weise geändert werden:

$$J = J_{\max}(1 - e^{-K_1 C_1}) + J_0, \tag{4}$$

wo J_0 die Intensität bedeutet, die bei $C_1 = 0$ gemessen wurde. Auch $J_{\max}$ kann experimentell bestimmt werden, insofern bei größeren C

$$J = J_{\max} + J_0$$

werden muß. Da die Intensitäten in willkürlichen Einheiten ausgedrückt werden, kann man überall statt J das Quadrat von $\mathrm{tg}\,\alpha$ einsetzen, wo α die entsprechende Ablesung an dem Nicol des Spektrophotometers bedeutet. Dann ergibt sich:

$$\frac{J - J_0}{J_{\max}} = \frac{\mathrm{tg}^2\alpha - \mathrm{tg}^2\alpha_0}{\mathrm{tg}^2\alpha_{\max} - \mathrm{tg}^2\alpha_0} = i = 1 - e^{-K_1 C_1}. \tag{5}$$

Es ist bemerkenswert, daß K_1 für die drei untersuchten Fälle denselben Wert hat, wie es die Tabelle 1 zeigt. C_1 ist hier in Prozenten ausgedrückt; doch muß beachtet werden, daß wegen einiger Unregelmäßigkeiten bei der Funkenbildung nicht ganz genau gemessen werden konnte. Um den möglichen Fehler zu verkleinern, wurden daher mehrere Messungen ausgeführt und ein Mittelwert gebildet. Die Beobachtungen sind durch Fig. 1 illustriert. Auf der Abszissenachse ist C_1 in logarithmischem Maßstab aufgetragen.

Wie aus der Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich ist, verläuft die Erscheinung in allen drei Fällen quantitativ sehr ähnlich. Annähernd folgt sie der Formel (5) bei einem Wert von $K_1 = 10^3$.

Tabelle 1.

λ	$C_1 =$	1	0,1	0,01	0,0025	0,001	0,0005	0,000 25	0,0001
493 mμ	$i_{beob.}$	1,00	0,93	1,01	0,88	0,70	0,41	0,24	0,09
554	$i_{beob.}$	1,09	0,99	1,00	0,95	0,64	0,40	0,28	0,12
585	$i_{beob.}$	0,96	1,00	1,08	0,95	0,72	0,33	0,24	0,07
—	$i_{ber.}$	1,00	1,00	1,00	0,92	0,64	0,40	0,22	0,10

Es kann aber auch theoretisch gezeigt werden, daß die Formel (5) nur eine annähernde ist. Sie wäre nur dann richtig, wenn die Intensität des Lichtes bei der entsprechenden Spektrallinie im Intervall zwischen zwei Wellenlängen einen konstanten Wert haben würde, außerhalb dieses Intervalls aber stets gleich Null wäre. In einem solchen Falle könnte man wirklich für K_1 einen bestimmten Wert annehmen.

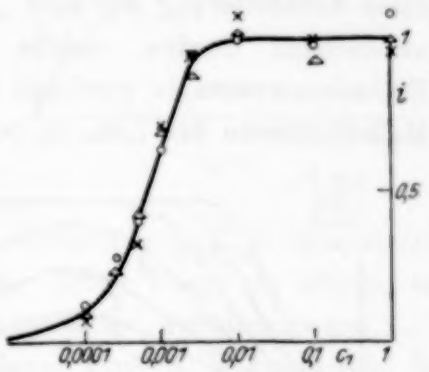


Fig. 1.

Tatsächlich ist aber die Verteilung der Intensität bei einer Linie eine wesentlich andere. Der Übergang vom maximalen Wert zum minimalen ist ein relativ langsamer, hat also keinen sprungartigen Charakter. Somit darf auch K_1 da es dem Emissions- bzw. Absorptionsvermögen des entsprechenden Dampfes proportional ist, keine sprunghafte Änderung aufweisen. K_1 kann dabei in verschiedenem Zusammenhang mit der Wellenlänge stehen. Einen der Wirklichkeit nahen Charakter hat für diesen Fall die Funktion [1]

$$K_1 = \eta\, e^{-\varphi(\lambda_0 - \lambda)^2},$$

wo η und φ Konstanten und λ_0 die Wellenlänge mit der maximalen Intensität bedeuten. Die gesamte Intensität der Spektrallinie wird dabei durch eine Gleichung von der folgenden Form bestimmt:

$$J = A \cdot \int_0^\infty \left(1 - e^{-C_1 \eta e^{-\varphi(\lambda_0 - \lambda)^2}}\right) d\lambda + J_0, \qquad (6)$$

wo A einen Proportionalitätsfaktor bedeutet.

[1] O. Schönrock, Ann. d. Phys. **20**, 995, 1906; Ch. Fabry, H. Buisson, Journ. de phys. **5**, 442, 1912; P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 377, 1911; **42**, 1, 1913.

In Wirklichkeit können die Integrationsgrenzen beträchtlich enger genommen werden, als es in Formel (6) angegeben ist. Aus (6) folgt, daß

$$\frac{dJ}{d\lambda} = A \cdot \left(1 - e^{-C_1 \eta e^{-\varphi(\lambda_0 - \lambda)^2}}\right) + \frac{dJ_0}{d\lambda}. \qquad (7)$$

Die Verteilung der Intensität in der Linie kann gemäß dieser Formel berechnet werden. Fig. 2 gibt eine Anzahl von Kurven, die eine solche Verteilung für verschiedene Werte von C_1 veranschaulichen. Die Konstante φ ist hier gleich Eins und $\frac{dJ_0}{d\lambda}$ gleich Null angenommen; für $\frac{dJ}{d\lambda}$ und C_1 sind keine bestimmten Werte angezeigt, um die Allgemeinheit dieser Kurven zu betonen. Die Kurven der Fig. 2 zeigen, daß beim Wachsen von C_1 die Linie sich beträchtlich verbreitert. Allerdings ist diese Verbreiterung nur eine „scheinbare" und darf nicht mit derjenigen verwechselt werden, welche durch die Änderung der Frequenz der Emissionszentren in gewissen Fällen entstehen kann[1]. Fig. 3 gibt die Halbwertbreite der Linie in relativen Einheiten als Funktion von C_1.

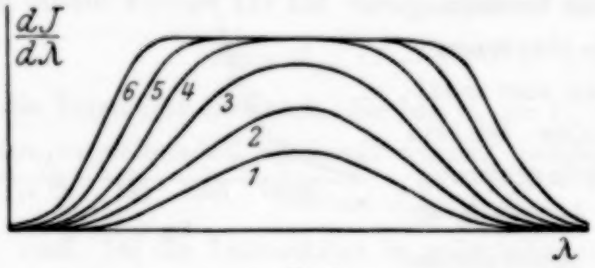


Fig. 2.

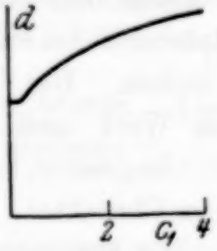


Fig. 3.

Von den Kurven der Fig. 2 ausgehend, kann man die Gleichung (6) graphisch integrieren. Dabei braucht J_0 nicht konstant, sondern kann in gewissen Fällen auch eine Funktion von C_1 sein. Das wird besonders dann von Bedeutung sein, wenn der Spalt des Spektralapparats relativ weit geöffnet ist und eine große Menge des Lichtes vom Linienhintergrunde hineinläßt. Für kleinere Werte von C_1 kann hier eine lineare Abhängigkeit angenommen werden. Es ist also:

$$J_0 = B C_1 + L,$$

wo B und L entsprechende Konstanten bedeuten. L kann dabei, wie es auch weiter angenommen wird, gleich Null sein.

Man erhält deshalb

$$J = A \cdot \int_0^\infty \left(1 - e^{-C_1 \eta e^{-\varphi(\lambda_0 - \lambda)^2}}\right) d\lambda + B C_1.$$

[1] W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919; **70**, 1, 1923; **73**, 483, 1924; **76**, 109, 1925.

Fig. 4 gibt die theoretische Kurve, welche für den Fall berechnet ist, daß

$$\frac{\eta}{B} = 16$$

ist. Für J und C_1 sind dieselben relativen Werte angegeben, wie in der hier schon erwähnten Arbeit von Gouy. Die Kurve ist mit einigen Punkten zusammengestellt, welche von Gouy für die beiden Natrium-D-Linien erhalten sind[1]. Man sieht, daß die Übereinstimmung auch in diesem Falle eine befriedigende ist. Jedenfalls wäre es aber wichtig, diese Gesetzmäßigkeit im einzelnen für jede Linie zu prüfen.

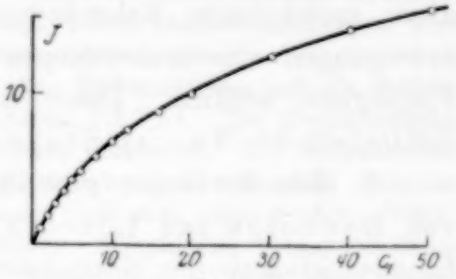


Fig. 4.

Alles Gesagte zeigt die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse durch die Messung der Intensität einzelner Linien in einem bei konstanten Bedingungen erhaltenen Spektrum. Doch muß betont werden, daß es sehr schwer ist, den Einfluß der mancherlei zufälligen Fehlerquellen auf die beschriebenen Erscheinungen so weit zu eliminieren, um zu sicheren Ergebnissen zu gelangen. Diese Frage zu klären, erfordert jedenfalls einen erheblichen experimentellen Arbeitsaufwand.

Zum Schluß spreche ich auch hier Herrn Prof. N. E. Uspenski für sein freundliches Entgegenkommen und Interesse an diesen Arbeiten meinen besten Dank aus. Ebenso danke ich bestens Herrn W. A. Sibermuenz für die Überlassung des bei dieser Arbeit gebrauchten Fulgurators und Fräulein E. W. Kaptschenowa für die Ausführung eines Teiles der Messungen.

Moskau, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Juni 1927.

[1] Als Lichtquelle diente bei Gouy eine Flamme, in welche die NaCl-Lösung in zerstäubtem Zustand eingeführt wurde.

Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Broszko[1].

Von W. Tollmien in Göttingen.

(Eingegangen am 24. August 1927.)

1. In Übereinstimmung mit den üblichen Anschauungen führt Herr Broszko die innere Reibung einer Flüssigkeit auf den Impulsaustausch zurück, der durch molekulare Nebenbewegungen bewirkt wird. Es ist aber keineswegs angängig, wie Herr Broszko es tut, anzunehmen, daß diese molekularen Nebenbewegungen zusammengefaßt mit den Hauptbewegungen die makroskopischen Bewegungsgleichungen einer idealen Flüssigkeit erfüllen. Daher ist es nicht möglich, auf diesem Wege die Gültigkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik anzugreifen.

2. Herr Broszko gibt in der zweiten Arbeit eine Umformung der von Reynolds und Lorentz gegebenen Ausdrücke für die durch den Impulsaustausch der Nebenbewegung hervorgerufenen Spannungen. Um die grundlegenden Beziehungen (11) aus Gl. (10) abzuleiten, muß Herr Broszko annehmen, daß aus der Identität

$$\overline{v_x'^2} \equiv \overline{v_x v_x'}$$

die Beziehungen für die gemittelten totalen Differentialquotienten

$$\overline{\frac{dv_x'^2}{dt}} \equiv \overline{\frac{dv_x v_x'}{dt}}$$

folgt. Eine Vertauschung der Mittelung und der Differentiation in ihrer Reihenfolge ist nach den grundlegenden Axiomen über beschränkt fluktuierende Funktionen nur bei dem partiellen Differentialquotienten, nicht aber bei dem totalen möglich. Aus diesem Grunde ist die letzte Identität nicht aus der vorher angeschriebenen zu erschließen. Damit werden alle weiteren Schlußfolgerungen des Herrn Broszko hinfällig.

---

[1] Über die Irrtümlichkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik, ZS. f. Phys. **43**, 489—498, 1927; und Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten, ebenda **44**, 146—154, 1927.

Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Rhodium.

Von **L. A. Sommer** in Göttingen, zurzeit Pasadena (Kalif.).

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1927.)

Der erste Schritt zur Serienordnung des Rhodiumspektrums wird getan, indem von etwa 1600 im Rhodiumlichtbogen zwischen 8600 und 2300 Å gemessenen Linien, die vorwiegend dem Spektrum des neutralen Atoms und teilweise dem Spektrum des ionisierten Atoms angehören, ungefähr 1000 Linien als Kombinationen zwischen 136 Termen des Bogenspektrums mit Hilfe von Intensitätsuntersuchungen und Zeemaneffektmessungen am großen Konkavgitter quantentheoretisch gedeutet werden. Es gelingt, Anfänge von Serien festzustellen. Die Extrapolation auf die Seriengrenze gibt als Ionisierungsspannung des Rh-Atoms 7,7 Volt. Die Zeemaneffekte lassen sich nicht durch die Landésche g-Formel darstellen. Die beobachteten Termgruppen folgen dem Russell-Pauli-Heisenberg-Hundschen Schema. Die Hundsche Theorie bezüglich der Seriengrenzen läßt sich nicht prüfen. Termtabelle. Photogramme nichtnormaler Zeemaneffekte. Graphische Termdarstellung. Vergleich des empirischen und theoretischen Termschemas. Terme und Seriengrenzen. Vergleich der Termsysteme von Ru, Rh, Pd. Ionisierungsspannungen der Elemente der Fe- und Pd-Reihe. Tabelle der klassifizierten Linien.

Einleitung.

In einer vorläufigen Mitteilung[1] wurden Bemerkungen über den Bau des Rhodiumspektrums (Quartett- und Dublett-Termsystem, Grundterm des Spektrums, magnetisches Moment des Rh-Atoms) gemacht. In dieser Arbeit wird versucht, die Linien des Spektrums nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit zu ordnen, die Niveaus (Energiestufen des Atoms) mit Hilfe von Zeemaneffektbeobachtungen durch Quantenzahlen zu charakterisieren und die bisher analysierten Terme auf bestimmte, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Elektronenanordnungen im Rh-Atommodell zurückzuführen.

Durch die Einführung der Hypothese des Kreiselelektrons in die Theorie der Multiplettstruktur scheint es angebracht, einiges über die in dieser Arbeit benutzten Bezeichnungen und ihre modellmäßige Bedeutung vorauszuschicken. — Zur Berechnung des Termsystems eines Spektrums haben wir im Modell drei Impulsmomente zu quanteln: erstens den Drehimpuls r des Kreiselelektrons[2] und im Falle mehrerer Elektronen seine

[1] L. A. Sommer, Naturw. **13**, 392, 1925.

[2] Der Hundschen Bezeichnung s für den Drehimpuls des Kreiselelektrons können wir uns nicht anschließen, weil dieser Buchstabe bereits als Termbezeichnung im Gebrauch ist.

Resultante R, zweitens den Drehimpuls l des einzelnen Elektrons in seiner Bahn um den Kern und im Falle mehrerer Elektronen seine Resultante L, drittens die Resultante von R und L, welche mit J bezeichnet wird (totaler Drehimpuls des Atoms). Kleine Buchstaben bedeuten Einzelvektoren, große Buchstaben resultierende Vektoren [1].

Um mit der spektroskopischen Erfahrung der Komplexstruktur der Serienterme in Einklang zu bleiben, muß man annehmen, daß der Drehimpuls r jedes einzelnen Kreiselelektrons im Atom stets gleich der Hälfte der fundamentalen Quanteneinheit, gleich $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ ist. Ferner ist vorauszusetzen, daß alle Elektronen im Atom in ein und derselben Ebene kreiseln, und zwar im allgemeinen einige in der einen und andere in der entgegengesetzten Richtung. Diese Bedingung bedeutet ersichtlich, daß das resultierende Impulsmoment R aller Kreiselelektronen im Atom gleich der algebraischen Summe der Drehimpulse der einzelnen Elektronen ist. R bestimmt (zusammen mit einer später zu besprechenden Annahme über die Normierung der L) die im Spektrum vorkommenden Termmultiplizitäten, und zwar erhält man die empirisch gefundene Anzahl von Termen, wenn man setzt: $R = 0$ für das Singulettsystem, $R = \frac{1}{2}$ für das Dublettsystem, $R = 1$ für das Triplettsystem usf. Durch die Hypothese des Kreiselelektrons mit dem Drehimpuls $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ wird diese Normierung der R begründet. Im Falle eines einzigen äußeren Elektrons (z. B. Alkalien) ist $r = R = \frac{1}{2}$ und man erhält ein Dublettsystem. Sind zwei äußere Elektronen vorhanden (z. B. Erdalkalien), so können sie entweder im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne kreiseln, d. h. es ist entweder $R = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ oder $R = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$. Man erhält ein Triplett- und ein Singulettsystem. Im Falle dreier äußerer Elektronen (z. B. Erden) können entweder alle drei in gleicher Richtung kreiseln oder zwei können in der einen und das dritte in der entgegengesetzten Richtung kreiseln, d. h. es ist $R = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ oder $R = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, d. h. es entstehen Quartett- und Dubletterme usf. [2].

---

[1] Aus Gründen internationalen Gebrauchs lassen sich zur Bezeichnung der Vektoren deutsche Buchstaben nicht allgemein einführen. — Nach den Regeln der Quantenmechanik sind diese Drehimpulse allgemein gleich $\sqrt{x(x+1)}$.

[2] Nach dieser Auffassung wären z. B. im Cr-Spektrum vier Termsysteme zu erwarten, nämlich Septetts, Quintetts, Tripletts und Singuletts. Nur die schwer auffindbaren Singuletts sind bisher nicht analysiert. In den Spektren der Fe-, Pd- und Pt-Triaden sowie in den Spektren der seltenen Erden beispielsweise muß man hiernach u. a. auch auf das Auftreten höherer Termsysteme als Septett- bzw.

Nach Bohr bezeichnet man bekanntlich die Anzahl der Quanteneinheiten des Drehimpulses eines einzelnen Elektrons in seiner Bahn mit k und nennt diese Zahl azimutale Quantenzahl. Sie ist für s-Terme gleich 1, für p-Terme gleich 2 usf. Um mit den obigen Werten von R die durch die Erfahrung gegebene Zahl der Terme zu erhalten, ist es notwendig, die Werte von k um eine Einheit zu reduzieren, d. h. für s-Terme ist dieser Drehimpuls gleich 0 zu setzen, für p-Terme gleich 1 usf. Um Verwirrung zu vermeiden, bezeichnet man die so normierten Impulsmomente mit einem neuen Buchstaben: l. Es ist also $l = k - 1$.

Die Resultante der Drehimpulse l aller einzelnen Elektronen heißt L[1]. Der mit $L = 0$ berechnete Term ist per definitionem ein S-Term, der mit $L = 1$ berechnete ein P-Term, der mit $L = 2$ berechnete ein D-Term usw.

Um das Gesamt-Impulsmoment des Atoms in einem bestimmten R- und L-Zustande zu erhalten, muß man die gequantelten Vektoren R und L zusammensetzen und man erhält J. Ist R ganzzahlig, d. h. hat das Atom eine gerade Anzahl von Elektronen, so sind alle J-Werte ebenfalls ganzzahlig. Singulett-Triplett-Quintettsysteme usw. haben also ganzzahlige J-Werte. Ist R ungeradzahlig, d. h. hat das Atom eine ungerade Zahl Elektronen, so sind alle J-Werte halbzahlig. Dublett-Quartett-Sextettsysteme usw. haben alle halbzahlige J-Werte[2]. Der Einfachheit der S-Terme ist durch die Normierung der L-Werte Rechnung getragen, indem man für S-Terme per definitionem $L = 0$ setzt.

Die hier gegebenen Vorstellungen haben wir in Tabelle 4 auf S. 180 benutzt, um nach dem Vorgange von Hund aus den Ergebnissen der empirischen Termanalyse die korrespondierenden Elektronenanordnungen im Rh-Atommodell herzuleiten.

Es sei hervorgehoben, daß das hier gegebene Quantenzahlschema von Sommerfeld[3] bereits vor mehreren Jahren auf Grund empirischen

---

Oktettsysteme gefaßt sein. Bemerkenswert ist, daß H. D. Babcock vom Mount Wilson-Observatorium im Fe-Spektrum bisher nicht eingeordnete Linien gefunden hat, welche außerordentlich „druckempfindlich" sind (bei sehr geringen Dampfdrucken beobachtbar, bei normalen Drucken derart verwaschen, daß sie kaum als Linien erkennbar sind bzw. gänzlich verschwinden), welche er als zum Nonettsystem gehörig vermutet.

[1] Kleine Buchstaben s, p, d usw. (allgemein l) bedeuten also Drehimpulse einzelner Elektronen, S, P, D usw. (allgemein L) ihre Resultanten.

[2] Aus drucktechnischen Gründen erhöhen wir alle halbzahligen J-Werte um $^1/_2$.

[3] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 585 f. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924.

Materials formal eingeführt worden ist. Von den hier verwendeten Bezeichnungen, die teilweise von Russell und teilweise von Hund vorgeschlagen worden sind, kann man leicht auf die bisher gebräuchlichen zurückgehen durch die folgende Gleichung. Es ist:

$$(R, L, J_{\text{Russell}}) = (j_s, j_a, j_{\text{Sommerfeld}}) = (R, K, J_{\text{Landé}}) - \tfrac{1}{2} = (i, k, j_{\text{Bohr}}) - 1.$$

Experimentelles.

Die Zeemaneffektmessungen wurden mit der von Runge und Paschen[1] angegebenen großen Gitteraufstellung des Göttinger Physikalischen Instituts ausgeführt. Die experimentelle Anordnung ist im wesentlichen die gleiche, wie sie vom Verfasser verschiedentlich zur Messung von Zeemaneffekten verwendet worden ist[2]. Als Lichtquelle diente die Backsche Vakuumbogenlampe mit Wolframzündstift als Abreißkathode[3]. Als Anode wurde eine metallische Rhodiumelektrode benutzt. Stromstärke (4 bis 5 Amp.), Selbstinduktion, Zündungszahl der Abreißkathode (etwa 4 bis 8 pro Sekunde), Dicke der Elektroden (etwa 1 mm), Luftdruck in der Lampe (etwa 15 cm) wurden so reguliert (d. h. auf die in Klammern angegebenen Werte), bis das Metall ruhig und lichtstark verdampfte. — Das Magnetfeld lieferte ein wassergekühlter Duboisscher Halbringmagnet größeren Formats der Firma Hartmann & Braun, welcher bei einem Interferrikum von 4 mm bei Dauerbelastung maximal ein Feld von 35 000 Gauß gibt. Die endgültigen Rh-Aufnahmen wurden mit einem Felde von 28 960 Gauß gemacht. Die Feldstärke wurde aus bekannten Zeemaneffekten des Zinks (λ 4680, λ 4722, λ 4810 Å) mit einem Fehler von 0,5 % ermittelt. Expositionszeit 3,5 Stunden, Vergleichsspektrum: Eisen.

Energieniveaus des Rh-Bogenspektrums.

Zur Ermittlung der Energieniveaus des Spektrums hat C. P. Snyder[4] eine wesentliche Vorarbeit geleistet durch eine Zusammenfassung von Linien zu Liniengruppen mit konstanten Wellenzahldifferenzen. Dieses

---

[1] C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. (Anhang) 1902.

[2] L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **37**, 1, 1926; **39**, 711, 1926; Naturw. **13**, 840, 1925.

[3] E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923; ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923. E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. Berlin, J. Springer, 1925.

[4] C. P. Snyder, Astrophys. Journ. **14**, 179, 1901.

Wellenzahlsystem wurde überprüft, korrigiert und erweitert. Es legt zwei miteinander kombinierende Gruppen von Energieniveaus fest, und zwar handelt es sich, wie früher gezeigt wurde [1], um eine Gruppe tiefliegender Energieniveaus mit dem Grundterm ^4F und um eine Gruppe

Tabelle 1. Termtabelle des Bogenspektrums von Rhodium.

Bezeichnung	Terme	g-Werte beob.	g-Werte Landé	Termwert in cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen		
S	$^4F_5$			0,0				
					1530,0	1530,0		
R	$^4F_4$			1 530,0				
					1068,1	1068,1		
Q	$^4F_3$	1,06	1,03	2 598,1				
					711,8	874,6		
P	$^2\overline{D}_3$			3 309,9				
					162,8		2348,1	
O	$^4F_2$	0,47	0,40	3 472,7				
					2185,3			
N	$^2\overline{D}_2$	0,82	0,80	5 658,0				
					32,9			
M	$^2F_4$	1,19	1,14	5 690,9				
					2100,3	2100,3		
L	$^2F_3$			7 791,2				
					1430,0			
K	$^4P_3$	1,48	1,60	9 221,2				
					1092,3	1092,3		
J	$^4P_2$	1,58	1,73	10 313,5				
					692,7	692,7		
I	$^4P_1$	2,56	2,67	11 006,2				
					962,2			
H	$^2P_2$			11 968,4				
					754,9			
G	$^4F'_5$			12 723,3				
					797,6	2006,6		
F	$^2\overline{D}'_3$			13 520,9				
					454,1			
E	$^2P_1$	0,71	0,67	13 975,0		861,5		2064,8
					407,4			
D	$^2\overline{D}'_2$			14 382,4				
					405,7			
C	$^4F'_4$			14 788,1				
					1230,1			1330,8
B'	$^2\overline{G}_5$			16 018,2				
					100,7	102,7		
B	$^4F'_3$			16 118,9				
					2,0			825,0
A	$^2\overline{G}_4$			16 120,9				
					823,0			
A'	$^4F'_2$			16 943,9				

[1] L. A. Sommer, Naturw. **13**, 392, 1925.

Bezeichnung	Terme	g-Werte beob.	g-Werte Landé	Termwert in cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen
					10 131,7	
1	$^4D_4$			27 075,6		
					1 467,4	
2	$^4G_5$			28 543,0		1784,4
					317,0	
3	$^4D_3$			28 860,0		
					244,6	
3'	$^4G_6$			29 104,6		
					326,5	
4	$^4\overline{F}_5$			29 431,1		
					435,4	1537,5
5	$^4\overline{F}_4$			29 866,5		
					531,0	
6	$^4D_2$			30 397,5		
					704,5	
7	$^4G_4$	0,75	0,98	31 102,0		
					45,0	749,5
8	$^4D_1$	0,00	0,00	31 147,0		
					327,8	
9	$^4\overline{F}_3$	0,82	1,03	31 474,8		
					139,1	
10	$^2G_5$			31 613,9		
					390,2	
11	$^2\overline{F}_4$			32 004,1		
					42,4	
12	$^2D_3$	(1,09)	1,20	32 046,5		
					197,0	1430,2
13	$^4G_3$	0,96	0,57	32 243,5		
					34,1	
14	$^4\overline{F}_2$	0,48	0,40	32 277,6		
					766,5	
15	$^2G_4$			33 044,1		
					823,1	
16	$^2D_2$			33 867,2		
					79,3	
17	$^2\overline{F}_3$			33 946,5		
					1 387,4	
18	$^4\overline{P}_3$			35 333,9		
					70,4	70,4
19	$^4\overline{P}_2$			35 404,3		
					265,3	265,3
20	$^4\overline{P}_1$	2,06	2,67	35 669,6		
					463,1	
21_4				36 132,7		
					654,7	
22	$^4D_4^1$			36 787,4		
					197,8	197,8
23	$^4D_3^1$	1,24	1,37	36 985,2		
					383,4	
$23^1/_{2_1}$	$(^2\overline{P}_1)$			37 368,6		
					644,3	1053,1
24				38 012,9		
					25,4	
25	$^4D_2^1$	(1,13)	1,20	38 038,3		
					172,8	
26	$^2\overline{P}_2$	1,26	1,33	38 211,1		436,1
					263,3	
$26^1/_2$	$^4D_1^1$	0,00	0,00	38 474,4		
					194,5	

Aufspaltungen: 561,6; 2559,0; 435,4; 1608,3; 1141,5; 802,8; 1820,7; 1942,4

Bezeichnung	Terme	g-Werte		Termwert in cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen
		beob.	Landé			
27_2	$(^2\bar{P}^1_2)$			38 668,9		
					49,2	
28_3	$(^2D^1_3)$			38 718,1		
					88,5	
29_1	$(^2S_1)$			38 806,6		
					320,1	
30_3	$(^2D^2_3)$			39 126,7		
					104,7	
31	$^2\bar{P}^2_2$	1,28	1,33	39 231,4		
					262,8	
$31^1/_2$				39 494,2		
					31,2	
32				39 525,4		
					262,8	
33	$^2D^3_3$			39 788,2		
					193,3	
34_3	$(^2D^4_3)$			39 981,5		
					153,1	
35				40 134,6		
					150,6	
36	$^2\bar{F}^1_4$			40 285,2		
					292,1	
37	$^2\bar{F}^1_3$			40 577,3		
					26,5	
38_2	$(^4S_2)$			40 603,8		
					1,1	
39_1	$(^2\bar{P}^1_1)$			40 604,9		
					295,4	
40_2	$(^2D^1_2)$			40 900,3		
					544,2	
$40^1/_2$				41 444,5		
					436,6	
k	$^4F^2_5$			41 881,1		
					411,7	
h	$^2F^1_4$			42 292,8		
					139,0	
41	$^2\bar{P}^3_2$	1,39	1,33	42 431,8		
					64,0	
42_4	$(^4\bar{F}^1_4)$			42 495,8		
					546,7	
$42^1/_2$				43 042,5		
					5,3	2563,7
43	$^2\bar{F}^2_4$			43 047,8		2182,1
					373,8	
44_3	$(^4\bar{F}^1_3)$			43 421,6		
					307,6	
$44^1/_{2_1}$	$(^2\bar{P}^2_1)$			43 729,2		
					48,0	
45_3	$(^2\bar{F}^2_3)$			43 777,2		
					667,6	
g	$^4F^2_4$			44 444,8		
					30,1	
e	$^2F^1_3$			44 474,9		
					113,4	
46_4	$(^4D^2_4)$			44 588,3		
					32,7	
47				44 621,0		
					165,8	1367,0
48_3	$(^4\bar{F}^2_3)$			44 786,8		
					684,6	
b	$^4F^2_2$			45 471,4		– 340,4
					202,1	
$48^1/_{2_3}$	$(^4D^2_3)$			45 673,5		
					138,3	
c	$^4F^2_3$			45 811,8		
					348,7	
a_2				46 160,5		
					119,5	
49_2	$(^4D^2_2)$			46 280,0		
					472,8	
50_1	$(^4D^2_1)$			46 752,8		

Bezeichnung	Terme	Termwert in cm^{-1}	Differenzen	Aufspaltungen
			960,9	
a	$^4\bar{D}_4$	47 713,7	62,0	
a'	$^4H_7$	47 775,7	18,2	18,2 118,7
a''	$^4H_6$	47 793,9	38,5	
b	$^4\bar{D}_3$	47 832,4	25,3	
b'	$^4F_5^3$	47 857,7	4,3	
b''	$^4\bar{G}_6$	47 862,0	35,0	2397,2 39,3
c	$^4F_4^3$	47 897,0	31,4	66,4
c'	$^4\bar{G}_5$	47 928,4	25,7	2619,9
51		47 954,1	843,5	2511,5
52		48 797,6	1245,5	2356,6
d_3	$(^4P_3^1)$	50 043,1	69,0	
e_3	$(^4\bar{D}_3^1)$	50 112,1	79,0	
f_1	$(^4H_5)$	50 191,1	8,2	
f_6'	$(^2H_6)$	50 199,3	8,7	
g_3	$(^2\bar{D}_3^2)$	50 208,0	25,3	
h_4	$(^2F_4^2)$	50 233,3	44,6	
i_5	$(^2\bar{G}_5^1)$	50 277,9	7,1	
j	$^4\bar{G}_4$	50 285,0	5,2	
k_2	$(\bar{D}_2)$	50 290,2	118,3	
l	$^4F_3^3$	50 408,5	43,8	
m	$^4\bar{D}_2$	50 452,3	268,8	1071,2
53_2	$(^4F_2^1)$	50 721,1	603,5	1010,9
n_3	(F_3)	51 324,6	31,6	
o	$^4\bar{G}_3$	51 356,2	63,2	
p	$^4F_2^3$	51 419,4	58,0	
q_3	$(\bar{D}_3$ od. $F_3)$	51 477,4	131,1	
54		51 608,5	17,5	
s_2	$(^2\bar{D}_2^2)$	51 626,0	10,5	
t_3	$(^2F_3^2)$	51 636,5	429,0	
55		52 065,5	347,7	
u_2	(P_2)	52 413,2	60,2	
v_1	(P_1)	52 473,4	750,4	
$x_{2,3}$	$(\bar{D}_2$ od. $F_3)$	53 223,8	376,0	
56		53 599,8	2298,7	
y_3	$(P_3$ od. $\bar{D}_3)$	55 898,5	189,0	

Bezeichnung	Terme	Termwert in cm^{-1}	Differenzen	Bezeichnung	Terme	Termwert in cm^{-1}	Differenzen
$z_{2,3}$	$(P_2$ od. $\bar{D}_3)$	56 087,5		π_4	(G_4)	63 891,1	179,6
			1523,1				236,2
α_2	(P_2)	57 610,6		$\varphi_{2,3}$	$(F_3$ od. $\bar{D}_2)$	64 127,3	
			500,6				432,8
γ_3	$(\bar{D}_3)$	58 111,2		$\sigma_{2,3}$	$(F_2$ od. $\bar{G}_3)$	64 560,1	
			204,6				410,9
δ_5	$(^4\bar{G}_5^1)$	58 315,8		$\tau_{2,3}$	$(P_2$ od. $\bar{D}_3)$	64 971,0	
			2328,7				265,5
η_3		60 744,5		$\pi_{1,2}$		65 236,5	
			873,7				1201,1
ϑ_3		61 618,2		p_2	(P_2)	66 437,6	
			1926,4				140,9
ν		63 544,6		q_2	$(\bar{D}_2)$	66 578,5	
			166,9				321,9
$\xi_{3,4}$	$(G_{3,4})$	63 711,5		$r_{2,3}$		66 900,4	

in mittlerer (energetischer) Lage des Termsystems [1]. — Es gelang, ein zweites umfangreiches Wellenzahlsystem aus den Messungen von Kayser [2] Exner-Haschek [3] und Meggers [4] zu analysieren, durch welches die Gruppe mittlerer Niveaus geprüft und vervollständigt und eine Gruppe bisher unbekannter hochliegender Niveaus nachgewiesen werden konnte, welche aus etwa 45 Energiestufen besteht. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der bisher gefundenen 136 Energiestufen des Rhodiumatoms. Die Stufen der tiefliegenden Niveaugruppe sind in der ersten Spalte der Tabelle 1 mit großen lateinischen Buchstaben, die der mittleren Gruppe mit arabischen Ziffern, die der höherliegenden Gruppe mit kleinen deutschen, lateinischen und griechischen Buchstaben bezeichnet. Die höchstliegenden Stufen von α_2 an aufwärts konnten nicht eindeutig

[1] W. F. Meggers und O. Laporte (Phys. Rev. **28**, 653, 1926) haben Absorptionsmessungen im Rh-Spektrum ausgeführt und dabei unsere Auffassung über den Grundterm des Spektrums (Naturw. **13**, 392, 1925) bestätigt. Ferner haben sich die Verfasser und Meggers und Kiess (Journ. Opt. Soc. **12**, 417, 1926) mit der Deutung des Snyderschen Wellenzahlsystems von Rh beschäftigt. Soweit die Ergebnisse reichen, stimmen sie teilweise mit unserer Auffassung überein, teilweise weichen sie davon ab. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die Arbeiten selbst. Die Durchsicht derselben wird dem Leser zeigen, warum wir nicht mit der Meggers-Kiessschen Ansicht übereinstimmen, daß die Interpretation des Snyderschen Wellenzahlsystems „quite simple" ist (vgl. l. c. S. 438).

[2] H. Kayser, Abhandl. d. Berl. Akad. 1897.

[3] F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig, Deutike, 1911.

[4] W. F. Meggers, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 499, 1925.

Tabelle 2. Überblick über die Intensitäten von Linien, welche Üb

$^4F_{\frac{1}{2}}^1$			$^2\bar{G}_4$			$^4F_3^1$			$^2\bar{G}_5$			$^4F_4^1$			$^2\bar{D}_2^1$			$^2P_1$			$^2\bar{D}_3^1$			$^4F_5^1$			$^2P_2$			$^4P_1$			$^4P_2$			$^4P_3$			2	
16943,9			16120,9			16118,9			16018,2			14788,1			14382,4			13975,0			13520,9			12723,3			11968,4			11006,2			10313,5			9221,2			7 7	
K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	M	Ex	K	
												4									5			10											6u	40		4	
									2			7												9															
0			0			4						9			0						4						1	5	1+				0	20	1+	5	10	4	6	
									1															10															
			0						0			6												10		10													
			3			5			4			15	2								5	1+		4	10	3									4	8	3	5	
4						7									1			?	3		2						4	8	2	5	10	3	4	10	3	6	8	2		
			1						8	1		6	1+	br				2	4	1+	4	15	3	4	6	2									6	15	5	7	
5																											4	4	2	4	10	4	4	5	1				R
10			0			10						5	1								0	2											2	3	1+	4		4		
			2						3			6	1+											4	10	3													
			2			5	1		8	2		15	3								2	3		1	3	1+									1		1	6	
			6	1		4	1					4	8	2	4	6	1					1						9	3						5u		8	4	
						9						2	4	1+		1						2						1					6	3	1		2	4	
15	3					7										1											2	5	2		1		6	10	4	1		1+	5	
			1	5	1+				1	3			4	1							1	5	2	2	5	1									3		10	5r	
1	5	1+				2	4	1							2	5	1	1	?	4	1+	2	3	1				4	7	2	5		4	4		3	3		3	5r	
			4	8	2		5	1							2	3	1											9	3				2		2				4r	
			2	3	1	?	1					4	5	3	2	3	1+					1					3		4				4		8	2		15		
1						0									4	6	1		1		2	2	3							5		10	5		10	5		10	5	
															4	2	1	2	10	3							2		1	3		3	5		10					
												1									0		1+	2		1										4		2		
						1			1	2	1	4	7	2							4		5	2		10										7		15	6	
1			0	2	2	3	6					4	10	4													5		10				5		10	4		2	4	
															2		1	4		4							4		4			4							
							1			1											2		2	2		1										5		3	3	
3						5	8	3													4		4				2		6	3		4	5		8	0			4	
																																		Rowl.					
2							3											2		2	3		3				2		3	5		5		3				4	
6	3	10																									2		2	6		8	0		2				

sichergestellt werden, da sie nach den bisher vorliegenden Messungen nur etwa drei- bis fünfmal mit anderen Niveaus mit geringer Intensität kombinieren. Wir haben diese Niveaus trotzdem mit in die Tabelle aufgenommen, weil es einfacher ist, ein sich später als irreal erweisendes Niveau einfach zu streichen, als ein bisher fragliches, aber tatsächlich reales Niveau aus den Messungen erneut zu analysieren. Dem tiefsten Energieniveau des Spektrums haben wir, wie üblich, wenn die Seriengrenzen nicht hinreichend genau bekannt sind, den Wert 0 cm^{-1} beigelegt (in Spalte 5) und die Wellenzahlwerte der übrigen Stufen auf dieses Normalniveau bezogen. In der folgenden Spalte 6 finden sich die Differenzen (in cm^{-1}) aufeinanderfolgender Niveaus. Auf die übrigen Bezeichnungen der Tabelle kommen wir im folgenden zurück.

Übergänge zur tiefliegenden Termgruppe von Rh sind.

$^2F_3$			$^2F_4$			$^2\bar{D}_2$		$^4F_2$		$^2\bar{D}_3$		$^4F_3$		$^4F_4$		$^4F_5$		Relative Termwerte	J	Terme
7 791,2			5690,9			5658,0		3472,7		3309,9		2598,1		1530,0		0,0				
K	M	Ex	K	M	Ex	K	Ex	K	Ex	K	Ex	K	Ex	K	Ex	K	Ex			
4	9	3	7	20	8					2	3	2	2	4	4	10r	50	27 075,6	4	$^4D_4$
			7r		30									8r	30	8r	50	28 543,0	5	$^4G_5$
6	15	4	2		2	2	1		1	2	1	4	10	8r	50			28 860,0	3	$^4D_3$
																10r	200u	29 104,6	6	$^4G_6$
			5r		30										10	8r	100u	29 431,1	5	$^4F_5$
5	20	6	4r		20							7	15	7r	30	1		29 866,5	4	$^4F_4$
								4r	3	4r	15	4r	20					30 397,5	2	$^4D_2$
7		15	4r		10					6r	20	4r	20	4	3	4	3	31 102,0	4	$^4G_4$
	Rowl.					4	? 4	5r	15									31 147,0	1	$^4D_1$
	1		2		5	0	3		10	5	? 10	5r	30	7	8			31 474,8	3	$^4F_3$
			4r		10									6r	50u	1	1	31 613,9	5	$^2G_5$
6		20	4r		20					4	3	7	10	4r	2 u	6	4	32 004,1	4	$^2F_4$
4		15	4r		15	5	15	7	10	4r	15			4	2			32 046,5	3	$^2D_3$
4		4	5r		15	2	3	5r	20	4	5	7	8	4	2			32 243,5	3	$^4G_3$
5		15				2	3	4r	20	4	3	6	5					32 277,6	2	$^4F_2$
5r		30	5		4					5	3	4r	20u	4	3	2	1	33 044,1	4	$^2G_4$
5r		10				5	10	5	5	8	10	4	5					33 867,2	2	$^2D_2$
4r		15	3		4					8	10	5	4					33 946,5	3	$^2F_3$
			2		4	3	3	5	4	6	4	2	2			2	2	35 333,9	3	$^4P_3$
5		6				8	5	4	3	5	3	0	1+					35 404,3	2	$^4P_2$
						4	3	4	2									35 669,6	1	$^4P_1$
			0							3	2	2	1	4	? 2			36 132,7	4	
6		4	4		2					7	4	4	3			3	2	36 787,4	4	$^4D_4^1$
4		8	4		3	6	8	4	? 2	6	4	3	3	3	2			36 985,2	3	$^4D_3^1$
						6	4	1										37 368,6	1	$(^2\bar{P}_1)$
3		2										2	? 1	2	1	2	1	38 012,9	4	
4		3				4	3	4	2	4	3	3	2					38 038,3	2	$^4D_2^1$
4		2				3	2					2	1					38 211,1	2	$^2P_2$
									2									38 474,4	1	$^4D_1^1$

Zur Deutung des Spektrums.

1. **Die Zuordnung der J-Werte.** Die Zuordnung relativer „innerer" Quantenzahlen J zu den Energiestufen geschah mit Hilfe der Auswahlregel $\Delta J = 0$ oder ± 1. Ihre Normierung erfolgte durch Zeemaneffektbeobachtungen, indem sich bei einer Reihe von Effekten, z. B. $\lambda\lambda$ 3570,18, 3498,74, 3474,79, 3942,71, 3639,53 usw., die Absolutwerte der J durch Abzählung der π- und σ-Komponenten der Zerlegungsbilder angeben ließen. In Tabelle 1, Spalte 2 bzw. 1 sind an die Bezeichnungen der Terme die J-Werte als Indizes angehängt. Wo zwei verschiedene J-Werte angegeben sind, sind beide gemäß den beobachteten Kombinationen möglich. Die Zuordnung der J-Werte gelang bis auf wenige Zweifelsfälle mit befriedigender Vollständigkeit und Eindeutigkeit.

Tabelle 3. Ergebnisse der Zeemaneffektmessungen.

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
$^4F_5$	3 692,36	beob.: (0,00), 1,27	$^4F_5 - {}^4D_4$
	27 075,32	Landé: (0,05, 0,14, 0,24, 0,33), 1,00, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48, 1,57, 1,67	
	3 502,54	beob.: (0,63), 1,30	$^4F_5 - {}^4G_5$
	28 542,73	Landé: (0,08, 0,24, 0,40, 0,57, 0,73), 0,61, 0,77, 0,93, 1,04, 1,26, 1,42, 1,58, 1,74, 1,90	
	3 434,90	beob.: (0,00), 1,18,	$^4F_5 - {}^4G_6$
	29 104,63	Landé: (0,03, 0,09, 0,15, 0,21, 0,27), 1,00, 1,06, 1,12, 1,18, 1,24, 1,30, 1,36, 1,42, 1,49, 1,55	
	3 396,82	beob.: (0,28), 1,34	$^4F_5 - {}^4\overline{F}_5$
	29 430,90	Landé: (0,00), 1,33	
$^4F_4$	3 700,90	beob.: (0,00), 1,15	$^4F_4 - {}^4G_5$
	27 012,72	Landé: (0,03, 0,10, 0,17, 0,23), 0,94, 1,00, 1,07, 1,14, 1,20, 1,27, 1,33, 1,40	
	3 658,00	beob.: (0,00), 1,19	$^4F_4 - {}^4D_3$
	27 329,57	Landé: (0,07, 0,20, 0,33), 0,90, 1,04, 1,17, 1,31, 1,44, 1,57	
	3 583,09	beob.: (0,00), 1,36	$^4F_4 - {}^4\overline{F}_5$
	27 900,93	Landé: (0,05, 0,14, 0,24, 0,33), 1,67, 1,57, 1,48, 1,38, 1,29, 1,19, 1,10, 1,00	
	3 528,03	beob.: (0,28), 1,23	$^4F_4 - {}^4\overline{F}_4$
	28 336,32	Landé: (0,00), 1,24	
	3 323,09	beob.: (0,00), 1,07	$^4F_4 - {}^2G_5$
	30 083,88	Landé: (0,06, 0,19, 0,32, 0,44), 0,67, 0,79, 0,92, 1,05, 1,18, 1,30, 1,42, 1,55	
	3 280,54	beob.: 0,39, 1,25	$^4F_4 - {}^2\overline{F}_4$
	30 474,06	Landé: (0,05, 0,14, 0,24, 0,32), 0,91, 1,00, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48	
$^4F_3$	3 806,77	beob.: 0,60, 1,16	$^4F_3 - {}^4D_3$
	26 261,53	Landé: (0,17, 0,51, 0,86), 1,89, 1,54, 1,20, 0,86, 0,51	
	3 666,23	beob.: Erscheint als scharfes Triplett: (0,00), 1,18	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_4$
	27 268,24	Landé: (0,10, 0,31, 0,52), 1,76, 1,55, 1,34, 1,13, 0,92, 0,71	
	3 596,19	beob.: (0,00), 1,02	$^4F_3 - {}^4D_2$
	27 799,32	Landé: (0,09, 0,26), 0,77, 0,94, 1,11, 1,29	
	3 507,32	beob.: (0,00), 0,91	$^4F_3 - {}^4G_4$

	3 507,32	beob.: (0,00), 0,91	$^4F_3 - {}^4G_4$
	28 503,67	Landé: (0,02, 0,07, 0,11), 0,87, 0,92, 0,96, 1,01, 1,05, 1,10	
	3 462,04	beob.: $g_x = 1{,}08$, $g_y = 0{,}80$	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_3$
	28 876,45	Landé: $g_x = 1{,}03$, $g_y = 1{,}03$	
	3 399,68	beob.: Scharfes Triplett (0,00), 1,13	$^4F_3 - {}^2\overline{F}_4$
	29 406,14	Landé: (0,06, 0,17, 0,29), 1,43, 1,32, 1,20, 1,09, 0,97, 0,86	
	3 372,84	beob.: (0,42), 1,03	$^4F_3 - {}^4G_3$
	29 645,44	Landé: (0,23, 0,69, 1,14), 0,11, 0,34, 0,80, 1,26, 1,71	
	3 368,38	beob.: $g_x = 1{,}04^3$, $g_y = 0{,}48^2$	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_2$
	29 679,41	Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 0{,}40^2$	
	3 283,57	beob.: (0,00), 0,67	$^4F_3 - {}^2G_4$
	30 445,94	Landé: (0,06, 0,17, 0,28), 0,62, 0,73, 0,85, 0,96, 1,07, 1,18	
$^2\overline{D}_3$	3 690,72	beob.: (0,00), 1,06, scharfes Triplett	$^2\overline{D}_3 - {}^4D_2$
	27 087,28	Landé: (0,00), 1,20	
	3 484,04	beob.: (0,00), 1,12, scharfes Triplett	$^2\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_4$
	28 694,15	Landé: (0,03, 0,08, 0,14), 1,00, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29	
	3 478,91	beob.: (0,30), 1,07	$^2\overline{D}_3 - {}^2D_3$
	28 736,54	Landé: (0,00), 1,20	
	3 597,15	beob.: (0,00), 0,72	$^2\overline{D}_3 - {}^4G_4$
	27 791,90	Landé: (0,11, 0,33, 0,55), 0,43, 0,65, 0,87, 1,09	
	3 271,61	beob.: (0,00), 1,38	$^2\overline{D}_3 - {}^2D_2$
	30 557,11	Landé: (0,20, 0,60), 1,80, 1,40, 1,00, 0,60	
	3 263,14	beob.: 0,28 1,05	$^2\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_3$
	30 636,51	Landé: (0,17, 0,51, 0,86), 1,71, 1,37, 1,03, 0,69, 0,34	
$^4F_2$	3 612,47	beob.: (0,23), 0,23, 0,69, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}46^2$	$^4F_2 - {}^4D_1$
	27 674,00	Landé: (0,20), 0,20, 0,60, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}40^2$	
	3 570,18	beob.: $g_x = 0{,}84^3$, $g_y = 0{,}47^2$	$^4F_2 - {}^4\overline{F}_3$
	28 001,79	Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 0{,}40^2$	

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
	3 498,74	beob.: $g_x = 0{,}52^2$, $g_y = 1{,}03^3$	$^4F_3 - {}^2D_3$
	28 573,63	Landé: $g_x = 0{,}40^2$, $g_y = 1{,}20^3$	
	3 470,67	beob.: (0,14), 0,53	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_2$
	28 804,66	Landé: (0,00), 0,40	
	3 474,79	beob.: $g_x = 0{,}94^3$, $g_y = 0{,}48^2$	$^4F_3 - {}^4G_3$
	28 770,53	Landé: $g_x = 0{,}57^3$, $g_y = 0{,}40^2$	
$^2\overline{D}_2$	3 922,18	beob.: (0,36), 0,36, 1,09, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}73^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^4D_1$
	25 488,75	Landé: (0,40), 0,40, 1,20, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}80^2$	
	3 788,58	beob.: $g_x = 1{,}15^3$, $g_y = 0{,}88^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^2D_3$
	26 388,36	Landé: $g_x = 1{,}20^2$, $g_y = 0{,}80^2$	
	3 191,18	beob.: $g_x = 1{,}24^3$, $g_y = 0{,}81^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^4D_3^1$
	31 327,34	Landé: $g_x = 1{,}37^3$, $g_x = 0{,}80^2$	
	3 543,97	beob.: (0,24), 0,85	$^2\overline{D}_2 - {}^2D_2$
	28 208,90	Landé: (0,00), 0,80	
$^2F_4$	4 675,03	beob.: 0,94	$^2F_4 - {}^4D_4$
	21 384,29	Landé: (0,14, 0,43, 0,71, 1,00), 2,14, 1,86, 1,57, 1,28, 1,00, 0,71, 0,43	
	4 374,81	beob.: (0,00), 1,26	$^2F_4 - {}^4G_5$
	22 851,71	Landé: (0,02, 0,06, 0,10, 0,14), 1,30, 1,26, 1,22, 1,18, 1,14, 1,10, 1,06, 1,02	
	4 211,15	beob.: (0,00), 1,74	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_5$
	23 739,83	Landé: (0,01, 0,29, 0,48, 0,67), 2,00, 1,81, 1,62, 1,43, 1,24, 1,05, 0,86, 0,67	
	4 135,30	beob.: In I., II. und III. Ordnung scharfes Triplett (0,00), 1,15	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_4$
	24 175,16	Landé: (0,05, 0,14, 0,33), 0,91, 1,00, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48	
	3 934,23	beob.: (0,44), 1,09	$^2F_4 - {}^4G_4$
	25 410,76	Landé: (0,08, 0,24, 0,55), 1,54, 1,38, 1,22, 1,06, 0,90, 0,75, 0,54	
	3 799,32	beob.: (0,00), 1,12, scharfes Triplett	$^2F_4 - {}^2\overline{F}_4$
	26 313,09	Landé: (0,00), 1,14	
	3 793,22	beob.: (0,00), 1,56	$^2F_4 - {}^2D_3$

	3 793,22	beob.: (0,00), 1,56		$^2F_4 - {}^2D_3$
	26 355,39	Landé: (0,03, 0,09, 0,14), $\overline{1{,}00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29		
	3 765,08	beob.: $g_x = 1{,}19^4$, $g_y = 0{,}98^3$		$^2F_4 - {}^4G_5$
	26 552,32	Landé: $g_x = 1{,}14^4$, $g_y = 0{,}57^3$		
	3 856,51	beob.: (0,00), 1,19		$^2F_4 - {}^2G_5$
	25 922,85	Landé: ($\overline{0{,}02}$, 0,05, 0,08, 0,12), $\overline{1{,}00}$, 1,03, 1,06, 1,09, 1,13, 1,16, 1,19, 1,22		
$^2F_3$	4 528,74	beob.: (0,00), 1,76		$^2F_3 - {}^4\overline{F}_4$
	22 075,01	Landé: ($\overline{0{,}18}$, 0,57, 0,95), $\overline{2{,}19}$, 1,81, 1,43, 1,05, 0,67, 0,29		
	4 288,72	beob.: (0,00), 1,21		$^2F_3 - {}^4G_4$
	23 310,46	Landé: ($\overline{0{,}00}$, 0,19, 0,32), $\overline{1{,}30}$, 1,18, 1,05, 0,92, 0,80, 0,67		
	4 128,93	beob.: (0,00), 1,59		$^2F_3 - {}^2\overline{F}_4$
	24 212,55	Landé: (0,14, 0,43, 0,71), $\overline{1{,}86}$, 1,57, 1,29, 1,00, 0,71, 0,43		
	4 121,72	beob.: (0,00), 1,00		$^2F_3 - {}^2D_3$
	24 254,99	Landé: (0,17, 0,51, $\overline{0{,}86}$), 1,71, 1,37, $\overline{1{,}03}$, 0,69, 0,34		
	3 833,87	beob.: (0,00), 0,97		$^2F_3 - {}^2D_2$
	26 075,96	Landé: (0,03, 0,09), $\overline{0{,}94}$, 0,89 0,83, 0,77		
	3 822,25	beob.: (0,16), 0,99		$^2F_3 - {}^2\overline{F}_3$
	26 155,22	Landé: (0,00), 0,86		
	3 620,47	beob.: ($\overline{0{,}20}$), 0,20, 0,72		$^2F_3 - {}^4\overline{P}_2$
	27 612,87	Landé: ($\overline{0{,}37}$, 1,11), $\overline{0{,}25}$, 0,49, 1,23, 1,97		
	3 958,86	beob.: (0,00), 1,07		$^2F_3 - {}^2G_4$
	25 252,72	Landé: ($\overline{0{,}02}$, 0,05, 0,08), $\overline{0{,}97}$, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81		
$^4P_3$	4 842,40	beob.: (0,00), 0,50		$^4P_3 - {}^4\overline{F}_4$
	20 645,15	Landé: ($\overline{0{,}14}$, 0,40, 0,77), $\overline{0{,}66}$, 0,99, 1,20, 1,46, 1,74, 2,00		
	4 569,01	beob.: (0,25), $\overline{0{,}49}$, 0,00,	$g_x = 0{,}75^4$, $g_y = 1{,}48^3$	$^4P_3 - {}^4G_4$
	21 880,45	Landé: ($\overline{0{,}31}$, 0,93, 1,55), $\overline{0{,}57}$, 0,05, 0,67, 1,29, 1,91, 2,53,	$g_x = 0{,}98^4$, $g_y = 1{,}60^3$	
	4 379,93	beob.: (0,71), 1,21		$^4P_3 - {}^2D_3$
	22 825,06	Landé: (0,20, 0,60, $\overline{1{,}00}$), 2,20, 1,80, $\overline{1{,}40}$, 1,00, 0,66		

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
	4 196,51	beob.: (0,41), $\overline{0{,}87}$	$^4P_3 - {}^2G_4$
	23 822,63	Landé: (0,35, 1,06, 1,77), $\overline{0{,}88}$, 0,17, 0,54, 1,25, 1,95, 2,66	
	3 828,47	beob.: (0,00), 1,48, scharfes Triplett in I., II., III. Ordnung	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_3$
	26 112,73	Landé: (0,00), 1,60	
	3 818,20	beob.: (0,00), 1,46, scharfes Triplett in I., II., III. Ordnung	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_2$
	26 183,01	Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79	
	3 626,61	beob.: (0,00), 1,01	$^4P_3 - {}^4D_4^1$
	27 566,14	Landé: (0,09, 0,26, 0,43), 1,00, 1,17, 1,34, 1,52, 1,69, 1,86	
$^4P_2$	3 995,62	beob.: (0,00), 1,33	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_3$
	25 020,39	Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79	
	3 984,41	beob.: (0,19), 1,52	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_2$
	25 090,76	Landé: (0,00), 1,73	
	3 942,71	beob.: $g_x = 1{,}56^2$, $g_y = 2{,}06^1$	$^4P_2 - {}^4P_1$
	25 356,13	Landé: $g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
	3 605,88	beob.: $g_x = 1{,}60^2$, $g_y = 1{,}17^2$	$^4P_2 - {}^4D_2^1$
	27 724,64	Landé: $g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 1{,}20^2$	
	3 748,23	beob.: 0,20, $\overline{0{,}60}$, 0,98, 1,40, 1,82	$^4P_2 - {}^4D_3^1$
	26 671,65	Landé: (0,18, 0,54), 0,83, 1,19, 1,55, 1,92	
$^4P_1$	3 698,27	beob.: (0,77), 0,37, 1,91, $g_x = 1{,}10^2$, $g_y = 2{,}56^1$	$^4P_1 - {}^4D_2^1$
	27 032,07	Landé: (0,73), 0,47, 1,93, $g_x = 1{,}20^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
	3 674,77	beob.: (0,63), 0,63, 1,92, $g_x = 1{,}26^2$, $g_y = 2{,}52^1$	$^4P_1 - {}^2\overline{P}_2$
	27 204,81	Landé: (0,67), 0,67, 1,99, $g_x = 1{,}33^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
	3 639,53	beob.: (1,33), 1,33, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}66^1$	$^4P_1 - {}^4D_1^1$
	27 468,23	Landé: (1,33), 1,33, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}67^1$	
	3 541,92	beob.: (0,64), 0,64, 1,95, $g_x = 2{,}56^1$, $g_y = 1{,}28^2$	$^4P_1 - {}^2\overline{P}_2^2$
	28 225,23	Landé: (0,67), 0,67, 1,99, $g_x = 2{,}67^1$, $g_y = 1{,}33^2$	
$^2P_2$	3 996,16	beob.: 0,00, 1,10	$^2P_2 - (^4D_3^1)$

	ν	p		
$^2P_2$	3 996,16	beob.:	0,00, 1,10	$^2P_2 - (^4D_3^1)$
	25 016,95	Landé:	(0,03, 0,07), 1,44, 1,40, 1,35, 1,30	
	3 744,18	beob.:	(0,00 verbreitert), 1,26,	$^2P_2 - (^4D_4^2)$
	26 700,63	Landé:	(0,06, 0,19), 1,39, 1,26, 1,14	
	3 681,06	beob.:	(0,00), 1,40	$^2P_2 - (^2D_3^2)$
	27 158,42	Landé:	(0,07, 0,20), 1,00, 1,14, 1,27, 1,40	
	3 666,92	beob.:	(0,00), 1,26, scharfes Triplett	$^2P_2 - {}^2\overline{P}_2^2$
	27 263,12	Landé:	(0,00), 1,33	
$^2\overline{D}_3^1$	3 975,32	beob.:	(0,00), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - (^4D_3^2)$
	25 148,13	Landé:	(0,00), 1,20	
	4 077,59	beob.:	(0,00), 1,30	$^2\overline{D}_3^1 - (^4D_4^1)$
	24 517,38	Landé:	(0,00), 1,20	
	3 805,92	beob.:	(0,28), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_3^3$
	26 267,40	Landé:	(0,00), 1,20	
	3 735,28	beob.:	(0,00), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - ({}^2\overline{F}_4^1)$
	26 764,16	Landé:	(0,03, 0,09, 0,14), 1,00, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29	
$^2P_1$	3 513,11	beob.:	(0,33), 1,73, 1,03, $g_x = 0{,}71^1$, $g_y = 1{,}39^2$	$^2P_1 - {}^2\overline{P}_2^3$
	28 456,71	Landé:	(0,33), 1,67, 1,00, $g_x = 0{,}67^1$, $g_y = 1{,}33^2$	
$^2\overline{D}_2^1$	3 816,46	beob.:	(0,00), 1,09	$^2\overline{D}_2^1 - ({}^2\overline{F}_3^1)$
	26 195,88	Landé:	(0,03, 0,09), 0,94, 0,89, 0,83, 0,77	
$^2\overline{G}_5$	3 698,61	beob.:	(0,00), 1,02	$^2\overline{G}_5 - ({}^2\overline{F}_4^2)$
	27 029,51	Landé:	(0,02, 0,05, 0,08, 0,11), 1,00, 1,03, 1,06, 1,09, 1,13, 1,16, 1,19, 1,22	
$^2\overline{G}_4$	3 661,88	beob.:	(0,00), 0,69	$^2\overline{G}_4 - ({}^4\overline{F}_3^1)$
	27 300,62	Landé:	(0,06, 0,17, 0,28), 0,62, 0,73, 0,85, 0,96, 1,07, 1,18	
	3 614,78	beob.:	(0,00), 0,81	$^2\overline{G}_4 - ({}^2\overline{F}_3^2)$
	27 656,32	Landé:	(0,02, 0,05, 0,08), 0,97, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81	
$^4D_4$	3 692,36	beob.:	(0,00), 1,27	$^4F_5 - {}^4D_4$
	27 075,32	Landé:	(0,05, 0,14, 0,24, 0,33), 1,00, 1,10, 1,19, 1,28, 1,38, 1,48, 1,57, 1,67	

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
	4 675,03	beob.: 0,94	$^2F_4 - {}^4D_4$
	21 384,29	Landé: (0,14, 0,43, 0,71, $\overline{1,00}$), 2,14, 1,86, 157, $\overline{1,28}$, 1,00, 0,71, 0,43	
	3 626,61	beob.: (0,00), 1,01	$^4P_3 - {}^4D_4^1$
	27 566,14	Landé: ($\overline{0,09}$, 0,26, 0,43), $\overline{1,00}$, 1,17, 1,34, 1,52, 1,69, 1,86	
$^4G_5$	3 502,54	beob.: (0,63), 1,30	$^4F_5 - {}^4G_5$
	28 542,73	Landé: (0,08, 0,24, 0,40, 0,57, $\overline{0,73}$), 0,61, 0,77, 0,93, 1,09, $\overline{1,26}$, 1,42, 1,58, 1,74, 1,90	
	3 700,90	beob.: (0,00), 1,15	$^4F_4 - {}^4G_5$
	27 012,72	Landé: ($\overline{0,03}$, 0,10, 0,17), $\overline{0,94}$, 1,00, 1,07, 1,14, 1,20, 1,27, 1,33, 1,40	
	4 374,81	beob.: (1,00), 1,26	$^2F_4 - {}^4G_5$
	22 851,71	Landé: ($\overline{0,02}$, 0,06, 0,10, 0,14), $\overline{1,30}$, 1,26, 1,22, 1,18, 1,14, 1,10, 1,06, 1,02	
$^4D_3$	3 658,00	beob.: (0,00), 1,19	$^4F_4 - {}^4D_3$
	27 329,57	Landé: ($\overline{0,07}$, 020, 0,33), $\overline{0,90}$, 1,04, 1,17, 1,31, 1,44, 1,57	
	3 806,77	beob.: 0,60, 1,16	$^4F_3 - {}^4D_3$
	26 261,53	Landé: (0,17, 0,51, $\overline{0,86}$), 1,89, 1,54, $\overline{1,20}$, 0,86, 0,51	
$^4G_6$	3 434,90	beob.: (0,00), 1,18,	$^4F_5 - {}^4G_6$
	29 104,63	Landé: ($\overline{0,03}$, 0,09, 0,15, 0,21, 0,27), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,18, 1,24, 1,30, 1,36, 1,42, 1,49, 1,55	
$^4\overline{F}_5$	3 396,82	beob.: (0,28), 1,34	$^4F_5 - {}^4\overline{F}_5$
	29 430,90	Landé: (0,00), 1,33	
	3 583,09	beob.: (0,00) 1,36	$^4F_4 - {}^4\overline{F}_5$
	27 900,93	Landé: ($\overline{0,05}$, 0,14, 0,24, 0,33), $\overline{1,67}$, 1,57, 1,48, 1,38, 1,29, 1,19, 1,10, 1,00	
	4 211,15	beob.: (0,00) 1,74	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_5$
	23 739,83	Landé: ($\overline{0,01}$, 0,29, 0,48, 0,67), $\overline{2,00}$, 1,81, 1,62, 1,43, 1,24, 1,05, 0,86, 0,67	
$^4\overline{F}_4$	3 528,03	beob.: (0,28), 1,23	$^4F_4 - {}^4\overline{F}_4$
	28 336,32	Landé: (0,00), 1,24	
	3 666,23	beob.: Scharfes Triplett: (0,00), 1,18	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_4$
	27 268,24	Landé: ($\overline{0,10}$, 0,31, 0,52), $\overline{1,76}$, 1,55, 1,34, 1,13, 0,92, 0,71	
	4 435,20	beob.: Scharfes Triplett in I., II. und III. Ordnung, (0,00), 1,15	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_4$

	27 268,24	Landé: (0,10, 0,31, 0,52), 1,76, 1,55, 1,34, 1,13, 0,92, 0,71	
	4 135,30	beob.: Scharfes Triplett in I., II. und III. Ordnung. (0,00), 1,15	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_4$
	24 175,16	Landé; (0,05, 0,14, $\overline{0,33}$), 0,91, 1,00, 1,10, $\overline{1,19}$, 1,28, 1,38, 1,48	
	4 528,74	beob.: (0,00) 1,76	$^2F_3 - {}^4\overline{F}_4$
	22 075,01	Landé: ($\overline{0,18}$), 0,57, 0,95), $\overline{2,19}$, 1,81, 1,43, 1,05, 0,67, 0,29	
	4 842,40	beob.: (0,00), 0,50	$^4P_3 - {}^4\overline{F}_4$
	20 645,15	Landé: ($\overline{0,14}$, 0,40, 0,77), $\overline{0,66}$, 0,99, 1,20, 1,46, 1,74, 2,00	
$^4D_2$	3 596,19	beob.: (0,00), 1,02	$^4F_3 - {}^4D_2$
	27 799,32	Landé: ($\overline{0,09}$, 0,26), $\overline{0,77}$, 0,94, 1,11, 1,29	
	3 690,72	beob.: (0,00), 1,06 scharfes Triplett	$^2\overline{D}_3 - {}^4D_2$
	27 087,28	Landé: (0,00), 1,20	
$^4G_4$	3 507,32	beob.: (0,00), 0,91	$^4F_3 - {}^4G_4$
	28 503,67	Landé: ($\overline{0,02}$, 0,07, 0,11), $\overline{0,87}$, 0,92, 0,96, 1,01, 1,05, 1,10	
	3 597,15	beob.: (0,00), 0,72	$^2\overline{D}_3 - {}^4G_4$
	27 791,90	Landé: (0,11, 0,33, 0,55), $\overline{0,43}$, 0,65, 0,87, 1,09	
	3 934,23	beob.: (0,44), 1,09	$^2F_4 - {}^4G_4$
	25 410,76	Landé: (0,08, 0,24, $\overline{0,55}$), 1,54, 1,38, 1,22, $\overline{1,06}$, 0,90, 0,75, 0,59	
	4 288,72	beob.: (0,00) 1,21	$^2F_3 - {}^4G_4$
	23 310,46	Landé: (0,00, 0,19, 0,32), $\overline{1,30}$, 1,18, 1,05, 0,92, 0,80, 0,67	
	4 569,01	beob.: (0,25), $\overline{0,49}$, 0,00 $g_x = 0{,}75^4$, $g_y = 1{,}48^3$	$^4P_3 - {}^4G_4$
	21 880,45	Landé: ($\overline{0,31}$, 0,93, 1,55), $\overline{0,57}$, 0,05, 0,67, 1,29, 1,91, 2,53, $g_x = 0{,}98^4$, $g_y = 1{,}60^3$	
$^4D_1$	3 612,47	beob.: (0,23), 0,23, 0,69, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}46^2$	$^4F_2 - {}^4D_1$
	27 674,00	Landé: ($\overline{0,20}$), 0,20, 0,60, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}40^2$	
	3 922,18	beob.: (0,36), 0,36, 1,09, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}73^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^4D_1$
	25 488,75	Landé: ($\overline{0,40}$, 0,40, $\overline{1,20}$, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}80^2$	
$^4\overline{F}_3$	3 462,04	beob.: $g_x = 1{,}08^3$, $g_y = 0{,}80^3$	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_3$
	28 876,45	Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 1{,}03^3$	
	3 570,18	beob.: $g_x = 0{,}84^3$, $g_y = 0{,}47^2$	$^4F_2 - {}^4\overline{F}_3$
	28 001,79	Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 0{,}40^2$	

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
$^2G_5$	3 323,09	beob.: (0,00), 1,07	$^4F_4 - {}^2G_5$
	30 083,88	Landé: (0,06, 0,19, 0,32, 0,44), $\overline{0,67}$, 0,79, 0,92, 1,05, 1,18, 1,30, 1,42, 1,55	
	3 856,51	beob.: (0,00) 1,19	$^2F_4 - {}^2G_5$
	25 922,85	Landé: ($\overline{0,02}$, 0,05, 0,08, 0,12), $\overline{1,00}$, 103, 1,06, 1,09, 1,13, 1,16, 1,19, 1,22	
$^2\overline{F}_4$	3 484,04	beob.: (0,00) 1,12 scharfes Triplett	$^2\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_4$
	28 694,15	Landé: ($\overline{0,03}$, 0,08, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 129	
	3 799,32	beob.: (0,00), 1,12	$^2F_4 - {}^2\overline{F}_4$
	26 313,09	Landé: (0,00), 1,14	
	3 280,54	beob.: 0,39 1,25	$^4F_4 - {}^2\overline{F}_4$
	30 474,06	Landé: (0,05, 0,14, 0,24, 0,32), 0,91, 1,00, 1,10, $\overline{1,19}$, 1,28, 1,38, 1,48	
	3 399,68	beob.: Scharfes Triplett (0,00) 1,13	$^4F_3 - {}^2\overline{F}_4$
	29 406,14	Landé: (0,06, 0,17, 0,29), $\overline{1,43}$, 1,32, 1,20, 1,09, 0,97, 0,86	
	4 128,93	beob.: (0,00) 1,59	$^2F_3 - {}^2\overline{F}_4$
	24 212,55	Landé: (0,14, 0,43, 0,71), $\overline{1,86}$, 1,57, 1,29, 1,00, 0,71, 0,43	
$^2D_3$	3 478,91	beob.: (0,30), 1,07	$^2\overline{D}_3 - {}^2D_3$
	28 736,54	Landé: (0,00), 1,20	
	3 498,74	beob.: $g_x = 0{,}52^2$, $g_y = 1{,}03^3$	$^4F_2 - {}^2D_3$
	28 573,63	Landé: $g_x = 0{,}40^2$, $g_y = 1{,}20^3$	
	3 788,58	beob.: $g_x = 1{,}15^3$, $g_y = 0{,}88^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^2D_3$
	26 388,36	Landé: $g_x = 1{,}20^3$, $g_y = 0{,}80^2$	
	4 379,93	beob.: (0,71), 1,21	$^4P_3 - {}^2D_3$
	22 825,06	Landé: (0,20, 0,60, $\overline{1,00}$), 2,20, 1,80, $\overline{1,40}$, 1,00, 0,66	
	3 793,22	beob.: (0,00), 1,56	$^2F_4 - {}^2D_3$
	26 355,39	Landé: ($\overline{0,03}$, 0,09, 0,14), $\overline{1,00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29	
	4 121,72	beob.: (0,00), 1,00	$^2F_3 - {}^2D_3$
	24 254,99	Landé: (0,17, 0,51, $\overline{0,86}$), 1,71, 1,37, $\overline{1,03}$, 0,69, 0,34	

	24 254,99	Landé: (0,17, 0,51, 0,86), 1,71, 1,37, 1,03, 0,69, 0,34	
$^4G_3$	3 372,84	beob.: (0,42) 1,03,	$^4F_3 - {}^4G_3$
	29 645,44	Landé: (0,23, 0,69, $\overline{1,14}$), 0,11, 0,34, $\overline{0,80}$, 1,26, 1,71	
	3 474,79	beob.: $g_x = 0{,}94^3$, $g_y = 0{,}48^2$	$^4F_2 - {}^4G_3$
	28 770,53	Landé: $g_x = 0{,}57^3$, $g_y = 0{,}40^2$	
	3 765,08	beob.: $g_x = 1{,}19^4$, $g_y = 0{,}98^3$	$^2F_4 - {}^4G_3$
	26 552,32	Landé: $g_x = 1{,}14^4$, $g_y = 0{,}57^3$	
$^4\overline{F}_2$	3 368,38	beob.: $g_x = 1{,}04^3$, $g_y = 0{,}48^2$	$^4F_3 - {}^4\overline{F}_2$
	29 679,41	Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 0{,}40^2$	
	3 470,67	beob.: (0,14), 0,53	$^4F_2 - {}^4\overline{F}_2$
	28 804,66	Landé: (0,00), 0,40	
$^2G_4$	3 283,57	beob.: (0,00), 0,67	$^4F_3 - {}^2G_4$
	30 445,94	Landé: ($\overline{0,06}$, 0,17, 0,28), $\overline{0,62}$, 0,73, 0,85, 0,96, 1,07, 1,18	
	3 958,86	beob.: (0,00), 1,07	$^2F_3 - {}^2G_4$
	25 252,72	Landé: ($\overline{0,02}$, 0,05, 0,08), $\overline{0,97}$, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81	
	4 196,51	beob.: 0,41, $\overline{0,87}$	$^4P_3 - {}^2G_4$
	23 822.63	Landé: ($\overline{0,35}$, 1,06, 1,77), $\overline{0,88}$, 0,17, 0,54, 1,25, 1,95, 2,66	
$^2D_2$	3 271,61	beob.: (0,00) 1,38	$^2\overline{D}_3 - {}^2D_2$
	30 557,11	Landé: ($\overline{0,20}$, 0,80), $\overline{1,80}$, 1,40, 1,00, 0,60	
	3 543,97	beob.: (0,24), 0,85	$^2\overline{D}_2 - {}^2D_2$
	28 208,90	Landé: (0,00), 0,80	
	3 833,87	beob.: (0,00), 0,97	$^2F_3 - {}^2D_2$
	26 075,96	Landé: (0,03, 0,09), $\overline{0,94}$, 0,89, 0,85, 0,77	
$^2\overline{F}_3$	3 263,14	beob.: 0,28, 1,05	$^2\overline{D}_3 - {}^2\overline{F}_3$
	30 636,51	Landé: (0,17, 0,51, $\overline{0,86}$), 1,71, 1,37, $\overline{1,03}$, 0,69, 0,34	
	3 822,25	beob.: (0,16), 0,99	$^2F_3 - {}^2\overline{F}_3$
	26 155,22	Landé: (0,00), 0,86	
$^4\overline{P}_3$	3 828,47	beob.: (0,00), 1,48 scharfes Triplett in I., II. und III. Ordnung	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_3$
	26 112,73	Landé: (0,00), 1,60	

Term	λ_{int}, ν_{vac}	Zeemaneffekt	Termkombination
	3 995,62	beob.: (0,00) 1,33	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_3$
	25 020,39	Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79	
$^4\overline{P}_2$	3 818,20	beob.: (0,00), 1,46 scharfes Triplett in I., II. und III. Ordnung	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_2$
	26 183,01	Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79	
	3 984,41	beob.: (0,19), 1,52	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_2$
	25 090,76	Landé: (0,00), 1,73	
	3 620,47	beob.: (0,24), 0,24, 0,72	$^2F_3 - {}^4\overline{P}_2$
	27 612,87	Landé: (0,37, 1,11), 0,25, 0,49, 1,23, 1,97	
$^4\overline{P}_1$	3 942,71	beob.: $g_x = 1{,}56^2$, $g_y = 2{,}06^1$	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_1$
	25 356,13	Landé: $g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
$^4D_3^1$	3 996,16	beob.: (0,00), 1,10	$^2P_2 - (^4D_3^1)$
	25 016,95	Landé: (0,03, 0,07), 1,44, 1,40, 1,35, 1,30	
	3 191,18	beob.: $g_x = 1{,}24^3$, $g_y = 0{,}81^2$	$^2\overline{D}_2 - {}^4D_3^1$
	31 327,34	Landé: $g_x = 1{,}37^3$, $g_y = 0{,}80^2$	
	3 748,23	beob.: 0,20, 0,60, 0,98, 1,40, 1,82	$^4P_2 - {}^4D_3^1$
	26 671,65	Landé: (0,18, 0,54), 0,83, 1,19, 1,55, 1,92	
$^4D_2^1$	4 077,59	beob.: (0,00), 1,30	$^2\overline{D}_3^1 - (^4D_2^1)$
	24 517,38	Landé: (0,00), 1,20	
	3 605,88	beob.: $g_x = 1{,}60^2$, $g_y = 1{,}17^2$	$^4P_2 - {}^4D_2^1$
	27 724,64	Landé: $g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 1{,}20^2$	
	3 698,27	beob.: (0,77), 0,37, 1,91, $g_x = 1{,}10^2$, $g_y = 2{,}56^1$	$^4P_1 - {}^4D_2^1$
	27 032,07	Landé: (0,73), 0,47, 1,93, $g_x = 1{,}20^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
$^2\overline{P}_2$	3 674,77	beob.: (0,63), 0,63, 1,92, $g_x = 1{,}26^2$, $g_y = 2{,}52^1$	$^4P_1 - {}^2\overline{P}_2$
	27 204,81	Landé: (0,67), 0,67, 1,99, $g_x = 1{,}33^2$, $g_y = 2{,}67^1$	
$^4D_1^1$	3 639,53	beob.: (1,33), 1,33, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}66^1$	$^4P_1 - {}^4D_1^1$

$^4D_1^1$	3 639,53	beob.: (1,33), 1,33, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}66^1$	$^4P_1 - {}^4D_1^1$
	27 468,23	Landé: (1,33), 1,33, $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}67^1$	
$(^2\overline{P}_2^1)$	3 975,32	beob.: (0,00), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - (^4D_1^2)$
oder	25 148,23	Landé: (0,00), 1,20	
$(^4D_2^2)$	3 744,18	beob.: (0,00 verbreitert) 1,26	$^2P_2 - (^4D_1^2)$
	26 700,63	Lande: (0,00, 0,09), 1,39, $\overline{1{,}26}$, 1,14	
$(^2D_3^2)$	3 681,06	beob.: (0,00), 1,40	$^2P_2 - (^2D_3^2)$
	27 158,42	Landé: ($\overline{0{,}07}$, 0,20), $\overline{1{,}00}$, 1,14, 1,27, 1,40	
$^2\overline{P}_2^2$	3 666,92	beob.: (0,00), 1,26 scharfes Triplett	$^2P_2 - {}^2\overline{P}_2^2$
	27 263,12	Landé: (0,00), 1,33	
	3 541,92	beob.: ($\overline{0{,}64}$), $\overline{0{,}64}$, 1,95, $g_x = 2{,}56^2$, $g_y = 1{,}28^2$	$^4P_1 - {}^2\overline{P}_2^2$
	28 225,23	Landé: (0,67), $\overline{0{,}67}$, 1,99, $g_x = 2{,}67^1$, $g_y = 1{,}33^2$	
$^2D_3^3$	3 805,92	beob.: (0,28), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_3^3$
	26 267,40	Landé: (0,00), 1,20	
$(^2\overline{F}_4^1)$	3 735,28	beob.: (0,00), 1,19	$^2\overline{D}_3^1 - (^2\overline{F}_4^1)$
	26 764,16	Landé: ($\overline{0{,}03}$, 0,09, 0,14), $\overline{1{,}00}$, 1,06, 1,12, 1,17, 1,23, 1,29	
$(^2\overline{F}_3^1)$	3 816,42	beob.: (0,00), 1,09	$^2\overline{D}_3^1 - (^2\overline{F}_3^1)$
	26 195,88	Landé: (0,03, 0,09), $\overline{0{,}94}$, 0,89, 0,83, 0,77	
$^2\overline{P}_2^3$	3 513,11	beob.: ($\overline{0{,}33}$), $\overline{1{,}73}$, 1,03, $g_x = 0{,}71^1$, $g_y = 1{,}39^2$	$^2P_1 - {}^2\overline{P}_2^3$
	28 456,71	Landé: (0,33), $\overline{1{,}67}$, 1,00, $g_x = 0{,}67^1$, $g_y = 1{,}33^2$	
$(^2\overline{F}_4^2)$	3 698,61	beob.: (0,00), 1,02	$^2\overline{G}_5 - (^2\overline{F}_4^2)$
	27 029,51	Landé: ($\overline{0{,}02}$, 0,05, 0,08, 0,11), $\overline{1{,}00}$, 1,03, 1,06, 1,09, 1,13, 1,16, 1,19, 1,22	
$(^4\overline{F}_3^1)$	3 661,88	beob.: (0,00), 0,69	$^2\overline{G}_4 - (^4\overline{F}_3^1)$
	27 300,62	Landé: (0,06, 0,17, 0,28), $\overline{0{,}62}$, 0,73, 0,85, 0,96, 1,07, 1,18	
$(^2\overline{F}_3^2)$	3 614,78	beob.: (0,00) 0,81	$^2\overline{G}_4 - (^2\overline{F}_3^2)$
	27 656,32	Landé: ($\overline{0{,}02}$, 0,05, 0,08), $\overline{0{,}97}$, 0,94, 0,91, 0,87, 0,84, 0,81	

2. Die Zuordnung der L- und R-Werte. Schwierig gestaltete sich die Zuordnung der L- und R-Werte. Zu ihrer Bestimmung wurden Intensitätsuntersuchungen und Zeemaneffektmessungen ausgeführt. Die Intensitätsregel ist noch qualitativ gültig, wenn die Landésche g-Formel bereits versagt. Offenbar sind die Kopplungsverhältnisse der Quantenvektoren im Rhodiumatommodell andere als im Landéschen Modell. Eine sinngemäße Anwendung der bisher bei der Analyse der Linienspektra bewährten Methoden machte eine Deutung des Spektrums in dem hier gegebenen Umfange durchführbar. Auf Grund der empirisch gefundenen g-Werte ist es vielleicht möglich, mit Hilfe einer neuen g-Formel, welche die empirischen g-Werte wiedergibt, die Kopplung der Quantenvektoren im Rhodiumatommodell anzugeben[1].

a) Intensitätsuntersuchungen. Die Intensitätsangaben sind von verschiedenen Beobachtern ausgeführt worden[2], welche die Wellenlängen des Spektrums gemessen haben. Sie beruhen auf rohen visuellen Schätzungen[3]. Feinere Intensitätsbeobachtungen etwa im Sinne der Kingschen Ofenmessungen dürften die Analyse der kompliziertesten Linienspektra wesentlich fördern.

Zur Begründung der Deutung der Energiestufen des Spektrums durch Intensitätsbetrachtungen geben wir in Tabelle 2 als Beispiel die Intensitäten einer Liniengruppe mit konstanten Wellenzahldifferenzen, welche Kombinationen der tiefliegenden Termgruppe mit Termen der mittleren Gruppe entsprechen. Am Kopfe der Tabelle stehen die Bezeichnungen der analysierten Terme (J-, L-, R-Werte) der tiefliegenden Termgruppe mit dem Grundterm ^4F, seitlich rechts die gedeuteten tieferen Terme der Gruppe in mittlerer Termlage. Es wären mancherlei Einzelheiten in Tabelle 2 bezüglich der Interpretation der Energiestufen auf Grund der Intensitätsbeobachtungen zu erwähnen; da sie sich bei der Durchsicht der Tabelle von selbst ergeben, gehen wir hier im Texte nicht näher darauf ein.

---

[1] S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **40**, 530, 1926.

[2] Vgl. Anmerkung 2, 3, 4 auf S. 155.

[3] Da die Verfasser verschiedene Intensitätsskalen benutzt haben, darf man natürlich nur die Angaben eines einzelnen Beobachters vergleichen. Größere Zahlen bedeuten größere Intensitäten. Kayser benutzt eine Skale von 0 bis 10; Exner-Haschek eine Skale von 1 bis 200 und Meggers, der besonders den langwelligeren Teil des Spektrums bis 8600 Å untersucht, eine Intensitätsskale von 0 bis 50; „r" bei Kayser, „u" bei Exner-Haschek hinter der Intensitätsangabe bedeutet, daß die Linie „selbstumgekehrt" ist.

b) Zeemaneffektmessungen. In Tabelle 3 geben wir eine Übersicht über die Ergebnisse der Zeemaneffektmessungen, welche wir mit den nach der Landéschen g-Formel berechneten Aufspaltungen verglichen haben, um zu zeigen, inwieweit die beobachteten Zerlegungsbilder mit

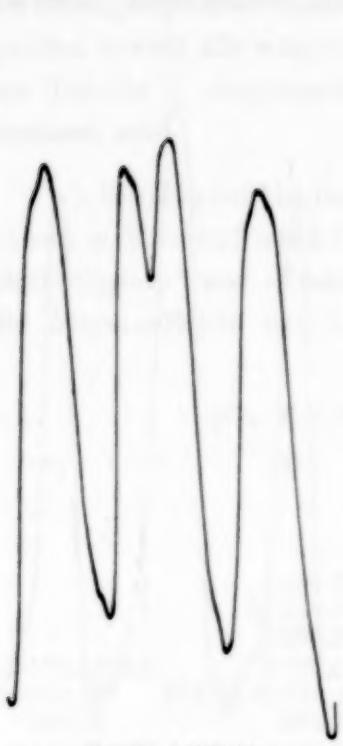


Fig. 1. λ 3396,82.

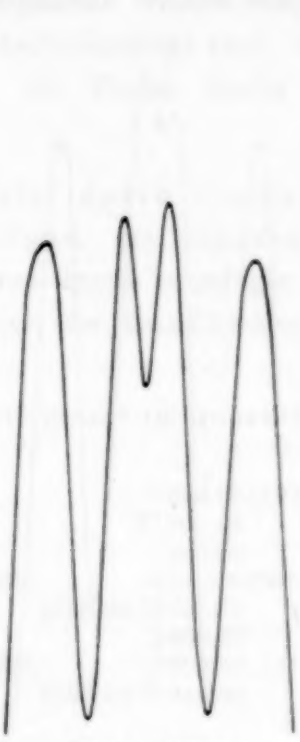


Fig. 2. λ 3528,03.

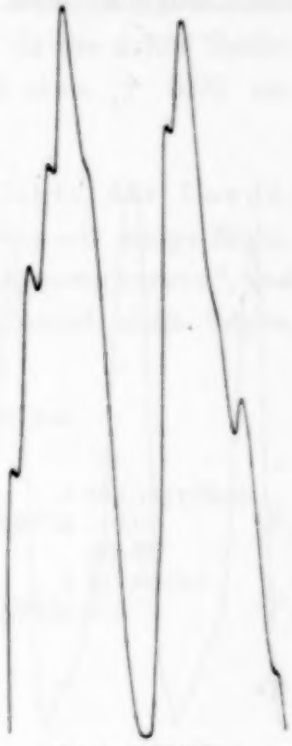


Fig. 3. λ 3462,04.

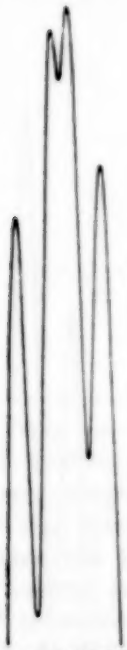


Fig. 4. λ 3470,67.

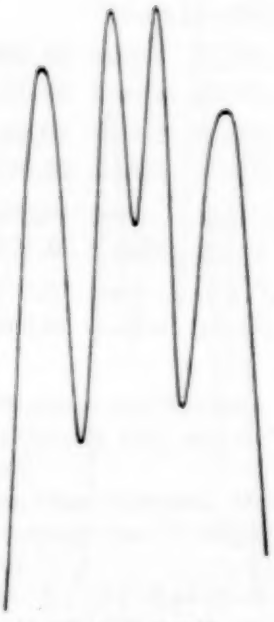


Fig. 5. λ 3478,91.

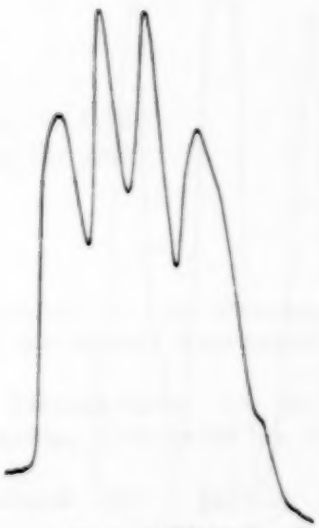


Fig. 6. λ 3543,97.

den nach der Formel erwarteten übereinstimmen. Die Messungen sind so angeordnet, daß man sogleich aus der Tabelle ersehen kann, inwieweit jeder einzelne Term durch Zeemaneffektbeobachtungen gestützt ist. Tabelle 3 zeigt, daß viele komplizierte Zerlegungsbilder im Experiment nicht aufgelöst sind. Auch solche unvollständig aufgelösten Effekte,

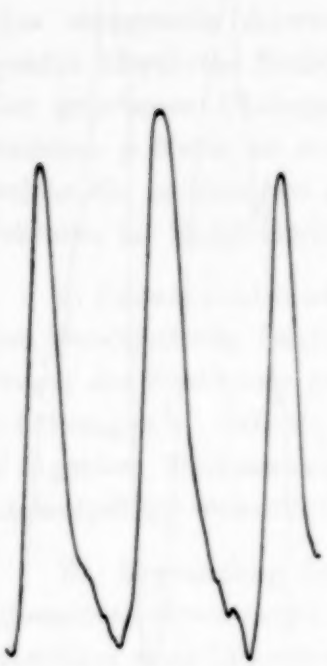


Fig. 7. λ 3799,32.

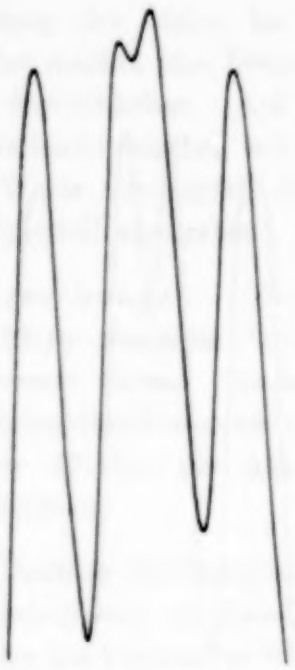


Fig. 8. λ 3822,25.

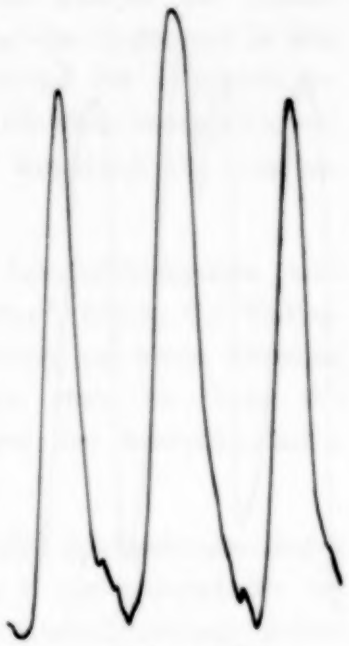


Fig. 9. λ 3828,47.

Fig. 10. λ 3984,41.

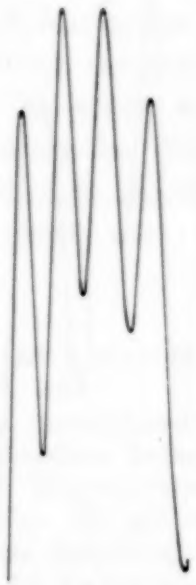


Fig. 11. λ 3612,47.

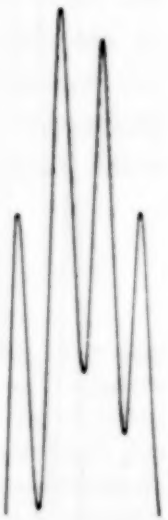


Fig. 12. λ 3922,18.

die meistens einen charakteristischen Intensitätsverlauf zeigen, geben wichtige Anhaltspunkte für die Deutung der Terme. Soweit sich g-Werte aus völlig aufgelösten Strukturen errechnen ließen, sind sie in Tabelle 3 angegeben. Ihre Genauigkeit ist verschieden, je nachdem, wie genau sich die Zerlegungsbilder messen ließen. Mittelwerte, in welchen alle Fehlerquellen soweit als möglich berücksichtigt sind, sind in die dritte Spalte der Tabelle 1 eingetragen; ihr Fehler dürfte auf etwa $\pm$ 0,02 anzusetzen sein.

c) **Multiplettbeispiele, deren Zeemaneffekte der Landéschen g-Formel nicht folgen.** Im folgenden geben wir einige Multiplettbeispiele[1] und illustrieren durch beigefügte Photometerkurven[2], daß die Zeemaneffekte der Linien der Landéschen g-Formel nicht folgen.

Ein $F\overline{F}$-Multiplett[3] im Quartettsystem:

$^4F_2$		$^4F_3$		$^4F_4$		$^4F_5$	
				3583,09 (10)		3396,82 (100u)	
				27900,93	1529,97	29430,90	$^4\overline{F}_5$
				435,89		**435,86**	
		3666,23 (15)		3528,03 (30).		3347,30 (1)	
		27268,24	1068,08	28336,32	1529,94	29,866,26	$^4\overline{F}_4$
		1608,21		**1608,37**			
3570,18 (10)		3462,04 (30)		3338,53 (8)			
28001,79	874,66	28876,45	1068,24	29944,69			$^4\overline{F}_3$
802,87		**802,96**					
3470,67 (20)		3368,38 (5)					
28804,66	874,75	29679,41					$^4\overline{F}_2$

Zeemaneffekt:

λ	3396,82	beob.:	(0,28), 1,34
ν	29430,90	Landé:	(0,00), 1,33
λ	3528,03	beob.:	(0,28), 1,23
ν	28336,32	Landé:	(0,00), 1,24
λ	3462,04	beob.:	$g_x = 1{,}08$, $g_y = 0{,}80$
ν	28876,45	Landé:	$g_x = 1{,}03$, $g_y = 1{,}03$
λ	3470,67	beob.:	(0,14), 0,53
ν	28804,66	Landé:	(0,00), 0,40

[1] Wir geben die Wellenzahldifferenzen im einzelnen als ein Beweismittel für die Realität des Multipletts und, um zu zeigen, mit welcher Genauigkeit die Messungen ausgeführt sind.

[2] Das Mount Wilson-Observatorium hatte die Freundlichkeit, mir für die Messungen ein Mikrophotometer zur Verfügung zu stellen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[3] Intensitäten nach Exner-Haschek; Intensität von λ 3570,18 nach Rowland, λ 3347,30 nach Kayser.

Ein $D\overline{D}$-Multiplett im Dublettsystem:

$^2\overline{D}_2$			$^2\overline{D}_3$	
3 788,58 (15)			3 478,91 (15)	
26 388,36	**2348,18**		28 736,54	$^2D_3$
1 820,54			**1 820,57**	
3 543,97 (10)			3 271,61 (10)	
28 208,90	**2348,21**		30 557,11	$^2D_2$

Zeemaneffekt:

3 478,91	beob.:	(0,30), 1,07
28 736,54	Landé:	(0,00), 1,20
3 543,97	beob.:	(0,24), 0,85
28 208,90	Landé:	(0,00), 0,80
3 788,58	beob.:	$g_x = 1{,}15^3$, $g_y = 0{,}88^2$
26 388,36	Landé:	$g_x = 1{,}20^3$, $g_y = 0{,}80^2$
3 271,61	beob.:	(0,00) 1,38
30 557,11	Landé:	(0,20, 0,60), 1,80, 1,40, 1,00, 0,60

Ein $F\overline{F}$-Multiplett im Dublettsystem:

$^2F_3$			$^2F_4$	
4 128,93 (20)			3 799,32 (20)	
24 212,55	**2100,54**		26 313,09	$^2\overline{F}_4$
1 942,67			**1 942,44**	
3 822,25 (20)			3 538,12 (4)	
26 155,22	**2100,31**		28 255,53	$^2\overline{F}_3$

Zeemaneffekt:

3 799,32	beob.:	(0,00), 1,12
26 313,09	Landé:	(0,00), 1,14
3 822,25	beob.:	(0,16), 0,99
26 155,22	Landé:	(0,00), 0,86
4 128,93	beob.:	(0,00) 1,59
24 212,55	Landé:	(0,14, 0,43, 0,71), 1,86, 1,57, 1,29, 1,00, 0,71, 0,43

Ein $P\overline{P}$-Multiplett im Quartettsystem:

$^4P_1$			$^4P_2$			$^4P_3$	
			3 995,62	(8)		3 828,47 (15)	
			25 020,39		**1092,34**	26 112,73	$^4\overline{P}_3$
			70,37			**70,28**	
4 097,54	(10)		3 984,41	(10)		3 818,20 (10)	
24 398,04		**692,72**	25 090,76		**1092,25**	26 183,01	$^4\overline{P}_2$
265,37			**265,37**				
4 053,45	(3)		3 942,71	(10)			
24 663,41		**692,72**	25 356,13				$^4\overline{P}_1$

Zeemaneffekt:

3 828,47 beob.: (0,00), 1,48 scharfes Triplett in I., II., III. Ordnung
26 112,73 Landé: (0,00), 1,60

3 984,41 beob.: (0,19), 1,52
25 090,76 Landé: (0,00), 1,73

3 818,20 beob.: (0,00), 1,46 scharfes Triplett in I., II., III. Ordnung
26 183,01 Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79

3 995,62 beob.: (0,00), 1,33
25 020,39 Landé: (0,06, 0,19), 1,41, 1,54, 1,66, 1,79

3 942,71 beob.: $g_x = 1{,}56^2$, $g_y = 2{,}06^1$
25 356,13 Landé: $g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 2{,}67^1$

Es ist interessant, daß die π-Komponenten der Zeemaneffekte der Kombinationen $^2F_4 - {}^2\overline{F}_4$ (λ 3799,32) und $^4P_3 - {}^4\overline{P}_3$ (λ 3828,47) einfach sind, während die π-Komponenten der Kombinationen $^2F_3 - {}^2\overline{F}_3$ (λ 3822,25) und $^4P_2 - {}^4\overline{P}_2$ (λ 3984,41) als Dublett beobachtet werden. Dieser Befund, welcher auch in einem $F\overline{F}$-Multiplett des Quartettsystems des Rutheniumspektrums gefunden wurde, läßt keinen Zweifel darüber, daß es sich bei diesen „Dublettaufspaltungen" der π-Komponenten tatsächlich um eine geringe Verschiedenheit der g-Werte der kombinierenden Terme handelt und nicht, wie anfänglich vermutet wurde, um „Selbstumkehr" der π-Komponenten. Eine „Selbstumkehr" von Zeemaneffektkomponenten, welche an der Stelle der unzerlegten Linien liegen, haben wir bisher im Vakuumbogen nicht beobachten können.

d) Weitere nichtnormale Zeemaneffekte und ihre Photogramme.

Zeemaneffekt:

$^4F_3 - {}^4D_1$ λ 3 612,47 beob.: $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}46^2$
ν 27 674,00 Landé: $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}40^2$
$^2\overline{D}_2 - {}^4D_1$ λ 3 922,18 beob.: $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}73^2$
ν 25 488,75 Landé: $g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 0{,}80^2$

Zeemaneffekt:

$^4F_2 - {}^4\overline{F}_3$ 3 570,18 beob.: $g_x = 0{,}84^3$, $g_y = 0{,}47^2$
28 001,79 Landé: $g_x = 1{,}03^3$, $g_y = 0{,}40^2$
$^4F_2 - {}^2D_3$ 3 498,74 beob.: $g_x = 0{,}52^2$, $g_y = 1{,}03^3$
28 573,63 Landé: $g_x = 0{,}40^2$, $g_y = 1{,}20^3$
$^4F_2 - {}^4G_3$ 3 474,79 beob.: $g_x = 0{,}94^3$, $g_y = 0{,}48^2$
28 770,53 Landé: $g_x = 0{,}57^3$, $g_y = 0{,}40^2$

Zeemaneffekt:

$^4P_2 - {}^4\overline{P}_1$	3 942,71	beob.:	$g_x = 1{,}56^2$, $g_y = 2{,}06^1$
	25 356,13	Landé:	$g_x = 1{,}73^2$, $g_y = 2{,}67^1$
$^4P_1 - {}^4D_1^1$	3 639,53	beob.:	$g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}66^1$
	27 468,23	Landé:	$g_x = 0{,}00^1$, $g_y = 2{,}67^1$

Termtabelle und graphisches Termschema.

Die Ergebnisse der Termanalyse sind in der Termtabelle (Tabelle 1 auf S. 151 u. f.) zusammengestellt, welche die bisher gedeuteten Terme des Spektrums mit ihren Aufspaltungen enthält. Bemerkenswerte Einzelheiten über die Struktur des Spektrums (Termmultiplizitäten, verkehrte,

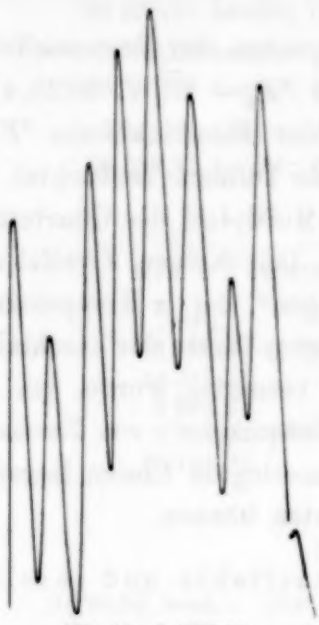


Fig. 13. λ 3570,18.

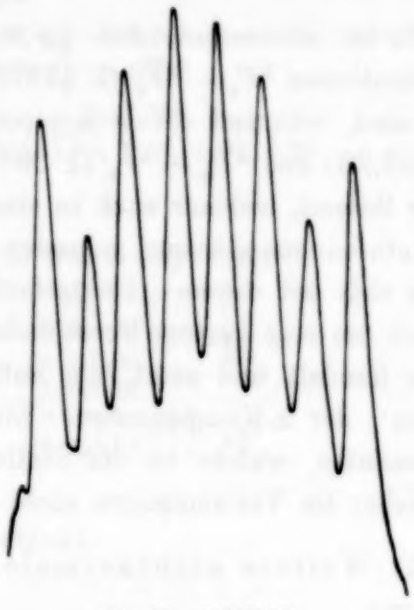


Fig. 14. λ 3498,74.

partiell verkehrte Terme, Größe der Aufspaltungen[1], g-Werte usw.) sind aus der Tabelle ersichtlich. Wir gehen deshalb hier nicht näher darauf ein.

Die Hauptergebnisse der Analyse sind in Fig. 18 in bekannter Weise graphisch dargestellt.

Es kombinieren solche und nur solche Terme, für welche die Summe der Änderung ihrer l-Werte eine ungerade Zahl ist (vgl. Tabelle 4). Im Zeichen:

$$\Sigma \Delta l = \text{ungerade Zahl}^2.$$

Ändert sich nur ein l-Wert, so fällt natürlich das Summenzeichen fort.

---

[1] Nicht sichere Terme sind in Klammern gesetzt, nicht sichere Termaufspaltungen gestrichelt gezeichnet.

[2] Vgl. ZS. f. Phys. **39**, 735, 1926. l ist gleich $k - 1$.

Empirisches Termschema und Elektronenkonfigurationen im Rh-Atom.

Um von den beobachteten Termen zu den korrespondierenden Elektronenanordnungen im Rhodiumatom zu gelangen, haben wir dem empiri-

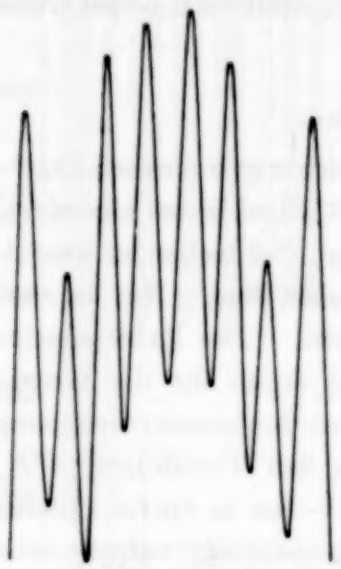


Fig. 15. λ 3474,79.

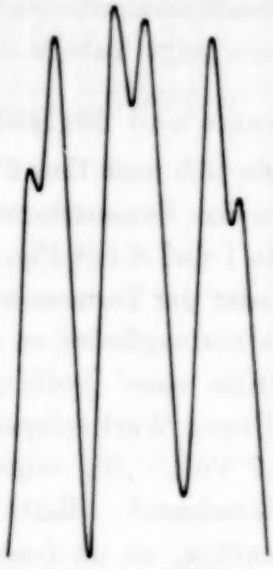


Fig. 16. λ 3942,71.

Fig. 17. λ 3639,53.

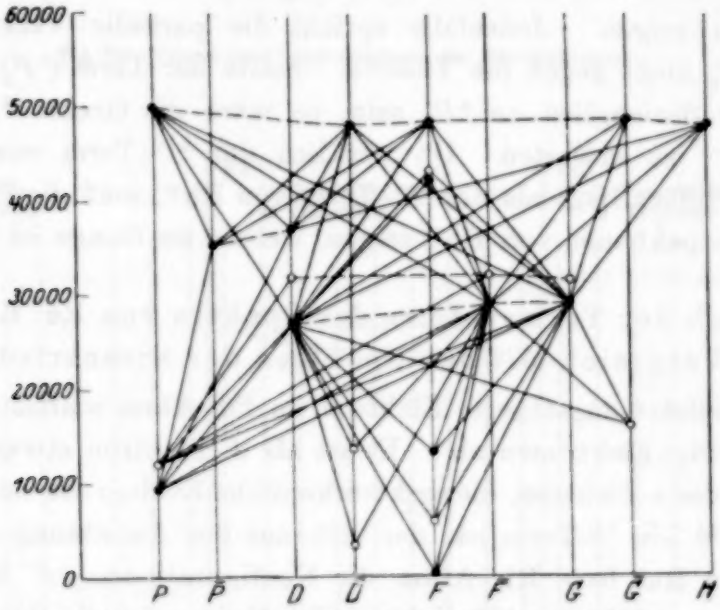


Fig. 18. Termschema des Bogenspektrums von Rhodium.
● Quartetterme. ○ Dubletterme.

schen Termschema ein theoretisches Schema zur Seite gestellt, welches sich nach dem Vorgange von Hund[1] aus bestimmten, durch Quanten-

[1] F Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin, Springer, 1927.

zahlen gekennzeichneten Elektronenanordnungen im Rh- bzw. Rh^+-Atom berechnen läßt. Da die beobachteten und die aus den Elektronenkonfigurationen berechneten tieferen Termgruppen weitgehend übereinstimmen, sehen wir in diesen Konfigurationen die verschiedenen Elektronenanordnungen des Rh-Atoms, deren Kombinationen den Hauptteil des Rh-Spektrums ausmachen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4.

Terme und Seriengrenzen.

Fig. 19 erläutert, wie sich nach Hund[1] die bisher gewonnenen Ergebnisse der Termanalyse in das Serienschema des Rh-Spektrums einordnen. Ein Vergleich der Tabelle 1 und 4 mit Fig. 19 zeigt, daß bisher im wesentlichen nur die Grundglieder der Termserien gefunden sind. Nur in zwei Fällen gelang es, höhere Serienglieder zu ermitteln. Die Extrapolation der Seriengrenze mit Hilfe einer Rydbergformel ergab für die Grenze $^3F_4$ etwa 62000 cm^{-1}. Dieser Wert entspricht einer Ionisierungsspannung des Rh-Atoms von 7,7 Volt. Sie wurde aus den Termfolgen $a\,^4F_5$, $b\,^4F_5$ bzw. $a\,^2F_4$, $b\,^2F_4$ berechnet[2]. Bleibt das Rh-Ion in einem anderen als dem $^3F_4$-Zustande zurück, so ist Ionisierungsspannung entsprechend höher. Ob das Hundsche Schema richtig ist, müssen erst weitere Serienforschungen zeigen. Jedenfalls spricht die partielle Verkehrtheit des Terms $b\,^4F_5$ nicht gegen die Theorie. Sollte der Term ($^4P_3^1$) tatsächlich das höhere Serienglied zu $^4P_3$ sein, so wäre die Grenze $^3P_3$ etwa bei 70000 cm^{-1} zu erwarten. Ob wirklich der ^3P-Term von Rh^+ etwa 8000 cm^{-1} höher liegt als der ^3F-Term von Rh^+, muß die Untersuchung des Funkenspektrums von Rh^+ zeigen, welche im Gange ist.

Vergleich der Termsysteme der Spektra von Ru, Rh und Pd. (Vergleich mit den Spektren der Eisentriade.)

Das zuletzt angelagerte Elektron im Pd-Atom schließt die Zehnergruppe der 4_3-Elektronen ab. Es ist als d-Elektron etwas stärker gebunden als das s-Elektron, die spektroskopische Evidenz ist, daß der Grundterm von Pd ein ^1S-Term ist, der sich aus der Anordnung d^{10} herleitet, während im Ru- bzw. Rh-Atom die Konfigurationen sd^7 bzw. sd^8 die tiefsten Terme (^5F bzw. ^4F) liefern. Im übrigen ist die Ähnlichkeit der Lage und Anordnung entsprechender Termgruppen in den drei Spektren auffallend und in Fig. 20 veranschaulicht. Von den Gruppen, die aus

[1] Vgl. Fußnote auf vorstehender Seite.

[2] In der Termtabelle (Tabelle 1) ist bezeichnet: $a\,^4F_5$ als $^4F_5$, $b\,^4F_5$ als $^4F_5^2$, $a\,^2F_4$ als $^2F_4$, $b\,^2F_4$ als $^2F_4^1$.

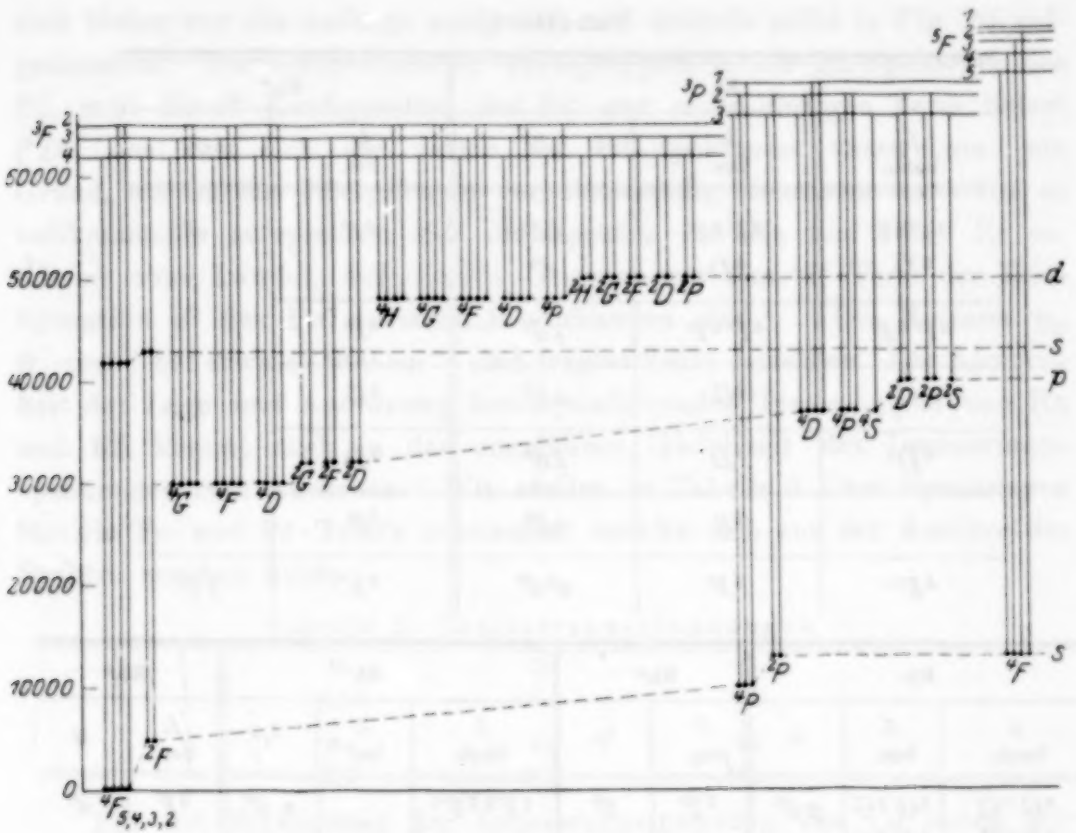


Fig. 19. Terme und Seriengrenzen des Rh-Spektrums.

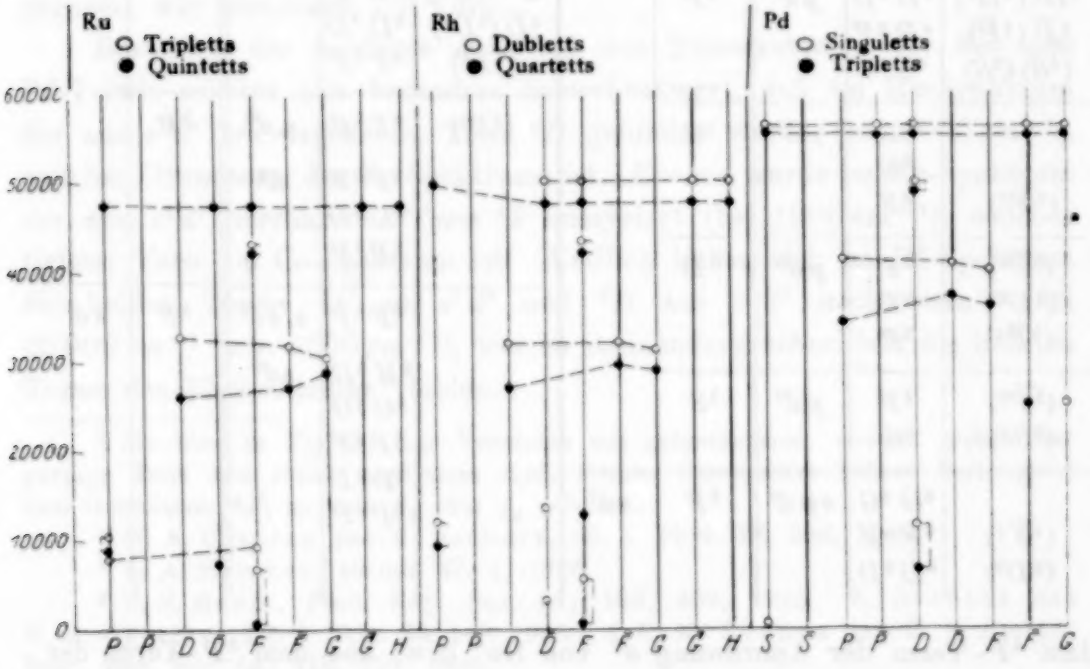


Fig. 20. Die Termsysteme der Spektra von Ru, Rh und Pd.

Tabelle 4.

Rh			Rh+	
L beob.	L ber.	l_i	L ber.	l_i
$^4F\,^2F$ $^2\overline{D}$	$^4F\,^2F$ ^2D	$s\,d^8$ d^9	^3F	d^8
$^4P\,^2P$	$^4P\,^2P$	$s\,d^8$	^3P	
$^2\overline{G}$	^2G	$s\,d^8$	^1G	
$^2\overline{D}^1$	^2D	$s\,d^8$	^1D	
	^2S	$s\,d^8$	^1S	
$^4F^1$	^4F	$s^2\,d^7$	^5F	$s\,d^7$

Rh			Rh+		Rh			Rh+	
L beob.	L ber.	l_i	L ber.	l_i	L beob.	L ber	l_i	L ber.	l_i
$^4G\,^2G$ $^4\overline{F}\,^2\overline{F}$ $^4D\,^2D$	$^4G\,^2G$ $^4F\,^2F$ $^4D\,^2D$	$p\,d^8$	^3F	d^8	$^4F^2\,^2F^1$ $^4H\,(^2H)$ $^4\overline{G}\,(^2\overline{G})$ $^4F^3\,(^2F^2)$ $^4\overline{D}\,(^2\overline{D}^2)$ $(^4P^1)$	 $^4H\,^2H$ $^4G\,^2G$ $^4F\,^2F$ $^4D\,^2D$ $^4P\,^2P$	s, d^8 d^9	^3F	d^8
$^4D^1\,(^2D^1)$ $^4\overline{P}\,(^2\overline{P})$ $(^4S)\,(^2S)$	$^4D\,^2D$ $^4P\,^2P$ $^4S\,^2S$	$p\,d^8$	^3P		$(^4P^1)$	$^4P\,^2P$ $^4F\,^2F$ $^4D\,^2D$ $^4P\,^2P$	s, d^8 d^9	^3P	
$(^2\overline{F}^1)$	^2H ^2G ^2F	$p\,d^8$	^1G						
$(^2\overline{F}^2)$ $(^2D^2)$ $(^2\overline{P}^1)$	^2F ^2D ^2P	$p\,d^8$	^1D			$^6F\,^4F$ $^6H\,^4H$ $^6G\,^4G$ $^6F\,^4F$ $^6D\,^4D$ $^6P\,^4P$	$s, s\,d^7$ $s\,d^8$	^5F	$s\,d^7$
$(^2\overline{P}^2)$ $(^2S^1)$	^2P ^2S	$p\,d^8$	^1S						
$(^4\overline{F}^1)$ $(^4D^2)$	$^6G\,^4G$ $^6F\,^4F$ $^6D\,^4D$	$s\,p\,d^7$	^5F	$s\,d^7$					

dem ^4P-Term der Anordnung d^7 von Ru^+ bzw. aus dem ^3P-Term der Anordnung d^8 von Rh^+ durch Anlagerung eines p-Elektrons hervorgehen,

sind bisher nur die Anfänge analysiert und deshalb nicht in Fig. 20 aufgenommen. Die entsprechenden Termgruppen fehlen im Spektrum des Pd, weil die d^9-Konfiguration des Pd^+ nur einen einzigen Term liefert (^2D), aus dem sich die Terme des Pd-Spektrums verzweigen: ein Grund, warum das Pd-Spektrum verhältnismäßig linienarm ist. Um so vollkommener entsprechen sich die Spektra von Ru und Rh. Es erscheint ohne Zweifel, daß die Ru-Gruppen aus dem ^4F-Term der Konfiguration d^7 des Ru^+ tatsächlich vorhanden sind[1]. Die Niveaus η_5, ϑ_5 usw.[1] bei etwa 47000 cm^{-1} sind fraglos Teile derselben. Die Ähnlichkeit der Lage und Anordnung korrespondierender Termgruppen von Ru und Rh kommt auch in der ungefähren Gleichheit der Ionisierungsspannungen zum Ausdruck. Wir stellen in Tabelle 5 diese Spannungen für die Fe- und Pd-Triade zusammen, welche sich aus der Analyse der Spektra ergeben haben:

Tabelle 5. Ionisierungsspannungen.

Fe	Co	Ni
8,15	8,4	7,8
Ru	**Rh**	**Pd**
7,7	7,7	8,5

Für die Berechnung der Ionisierungsspannung von Co haben wir die beiden Terme $f^2 (= a\,^4F)$ und $f^3 (= b\,^4F)$ zugrunde gelegt[2]. Die Ionisierungsspannung von Ru ergibt sich $^2/_{10}$ Volt höher, als früher[3] angegeben, wir berechnen 7,7 Volt.

Bezüglich der Analogie zwischen den Termsystemen der Fe- und Pd-Triade scheint uns besonders bemerkenswert, daß im Ru-Spektrum der aus $s^2 d^6$ hervorgehende Term ^5D gefunden wurde (bei 8000 cm^{-1}), welcher Grundterm des Fe-Spektrums ist. Ebenso wurde im Rh-Spektrum der aus $s^2 d^7$ herrührende Term ^4F analysiert (bei 1300 cm^{-1}), welcher tiefster Term im Co-Spektrum ist. Endlich ließen sich im Pd-Spektrum die beiden Terme ^3F aus $s^2 d^8$ und ^3D aus s, d^9 nachweisen[4] (bei 25000 cm^{-1} bzw. 6500 cm^{-1}), welche ineinandergeschachtelt die tiefsten Terme des Ni-Spektrums[5] bilden.

[1] Sie sind in Fig. 20 zum Vergleich mit aufgenommen, obwohl bisher nur geringe Teile von ihnen analysiert sind, ebenso das nächst höhere Serienglied zum Grundterm ^4F, zu dem β_4 oder γ_4 gehören.

[2] M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.

[3] L. A. Sommer, ebenda **37**, 1, 1926.

[4] C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 369, 1925. K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926. J. C. McLennan und H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 110, 1926.

[5] K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925.

Tabelle 6. Klassifizierte Linien des Rh-Bogenspektrums.

$\lambda_{int,\,Luft}$	Intensität K Ex M	$\nu_{int,\,vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int,\,Luft}$	Intensität K Ex M	$\nu_{int,\,vac}$	Bezeichnung
8425,51	2	11 865,46	$^2\overline{F}_3-{}^4F_3^2$	7299,82	2	13 695,19	28_3-u_2
8389,71	0	916,10	$^4F_2^1-{}^4D_3$	82,82	2	727,17	$46_4-\delta_5$
69,55	1	944,79	$^2D_2-{}^4F_3^2$	73,61	0	744,54	27_2-u_2
8193,63	2	12 201,25	$^4G_3-{}^4F_4^2$	73,06	3	745,59	$^2\overline{G}_4-{}^4\overline{F}_4$
73,41	0	231,44	$^4G_3-{}^2F_3^1$	71,94	5	747,70	$^4F_3^1-{}^4\overline{F}_4$
66,94	0	241,13	$^2\overline{P}_2-{}^4\overline{D}_2$	70,82	10	749,82	$^4G_5-{}^2F_4^1$
36,20	4	287,38	$^4F_4^1-{}^4D_4$	68,23	7	754,72	$^4F_4^1-{}^4G_5$
8063,50	2	398,16	$^2D_3-{}^4F_4^2$	62,62	2	765,34	$^2D_3-{}^4F_3^2$
53,31	0	413,85	$^4D_2^1-{}^4\overline{D}_2$	40,36	2	807,67	$^2\overline{F}_4-{}^4F_3^2$
45,40	7	426,04	$^4\overline{F}_4-{}^2F_4^1$	19,06	4	848,40	$^2G_5-{}^4\overline{F}_4$
43,92	2	428,33	$^4\overline{P}_2-{}^4\overline{D}_3$	7199,52	0	886,00	$^2\overline{F}_3-{}^4\overline{D}_3$
			oder	87,04	3	910,10	21_4-d_3
			$^2D_3-{}^2F_3^1$	66,19	2	950,59	$^2\overline{F}_3-{}^4F_4^3$
36,11	4	440,41	$^2\overline{F}_4-{}^4F_4^2$	42,56	3	996,72	$^4\overline{F}_3-{}^4F_2^2$
29,91	6	450,01	$^4\overline{F}_5-{}^4F_5^2$	04,47	9	14 071,76	$^4F_4^1-{}^4D_3$
16,59	2	470,67	$^2\overline{F}_4-{}^2F_3^1$	01,68	10	077,29	$^4D_2-{}^2F_3^1$
7981,99	2	524,77	$^2\overline{G}_5-{}^4G_5$	7038,73	5	203,29	$^4F_2^1-{}^4D_1$
7899,55	0?	655,47	27_2-n_3	09,40	1	262,63	$^2\overline{P}_2-v_1$
47,73	0	739,04	$^2\overline{G}_4-{}^4D_3$	01,54	7	278,64	$^4F_3^1-{}^4D_2$
46,50	4	741,03	$^4F_3^1-{}^4D_3$	6979,13	7	324,49	$^4D_1-{}^4F_2^2$
30,05	6	767,80	$^2G_4-{}^4F_3^2$	72,91	4	337,27	$^4\overline{F}_3-{}^4F_3^2$
7791,61	9	830,80	$^2G_5-{}^4F_4^2$	11,79	2	464,06	$49_2-\eta_3$
72,90	7	861,67	$^2F_5-{}^2F_4^1$	05,39	0	477,46	$^2D_2^1-{}^4D_3$
7690,05	7	13 000,25	$^4\overline{F}_3-{}^2F_3^1$	6898,22	1	492,50	$^4D_3^1-\mathfrak{q}_2$
41,19	0	083,37	$23_3^1-{}^4\overline{D}_2$	79,94	10	531,00	$^4F_3^1-{}^4\overline{F}_3$
77,22	6	193,83	$^4\overline{F}_2-{}^4F_2^2$	77,18	1	536,85	$^4D_4^1-n_3$
57,67	6	227,95	$^4G_3-{}^4F_2^2$	68,57	0	555,06	$27_2-x_{2,3}$
49,54	1	242,19	$^2\overline{P}_2^2-v_1$	57,68	5	578,17	$^4\overline{F}_4-{}^4F_4^2$
42,02	5	255,41	$^4D_4^1-d_3$	43,51	4	608,35	$^4\overline{P}_1-i_5$
24,29	1	286,73	30_3-u_2				oder
7510,97	0	310,19	$^2\overline{G}_3-{}^4\overline{F}_5$				$^4\overline{F}_4-{}^2F_3^1$
7495,22	10	338,18	$^4G_5-{}^4F_5^2$	29,33	4	638,70	$^4\overline{P}_2-d_3$
92,64	3	342,76	$^4G_4-{}^4F_4^2$	27,33	6	642,98	$^4F_4^1-{}^4\overline{F}_5$
75,74	10	372,92	$^4G_4-{}^2F_3^1$	6796,65	8	709,09	$^4\overline{P}_3-d_3$
49,35	1	420,30	$^4D_4^1-g_3$	62,91	1	782,47	$^4\overline{P}_1-{}^4\overline{D}_2$
46,78	3	424,93	$^2\overline{P}_2-t_3$?	53,29	0	803,52	$^4\overline{P}_2-g_3$
			oder	52,38	3 20	805,51	$^4D_4-{}^4F_5^2$
			$^2D_3-{}^4F_2^2$	30,80	1	852,97	$^2G_4-{}^4F_4^3$
42,41	8	432,81	$^4D_3-{}^2F_4^1$	21,33	2	873,91	$^4\overline{P}_3-g_3$
30,81	4	453,79	$^4F_2^1-{}^4D_2$	6686,65	2	951,06	$^4\overline{P}_3-{}^4\overline{G}_4$
7386,61	3	534,29	$^4\overline{F}_2-{}^4F_3^2$	73,23	1	981,11	$^2\overline{G}_4-{}^4G_4$
14,93	0	666,91	29_1-v_1	63,07	0	15 003,96	$^4\overline{P}_2-{}^4F_3^3$

$\lambda_{\text{int, Luft}}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{\text{int, vac}}$	Bezeichnung
6659,10			1	15 012,90	$^2\overline{P}_2 - x_{2,3}$
58,78			0	013,61	$^4D_1 - a_2$ oder $^4\overline{F}_5 - {}^4F_4^2$?
45,01			2	044,74	$23\frac{1}{2} - u_2$
43,68			1	047,76	$^4\overline{P}_2 - {}^4\overline{D}_2$
32,13			3	073,95	$^4\overline{P}_3 - {}^4F_3^2$ oder $^4D_2 - {}^4F_2^2$
30,13	2		15	078,50	$^4F_4^1 - {}^4\overline{F}_4$
27,80	1		8	083,80	$^2G_5 - {}^4G_4$
19,49			1	102,72	$^4F_2^1 - {}^2D_3$
18,52			1	104,97	$23\frac{4}{3} - v_1$
6519,70	3		15	333,90	$^4F_2^1 - {}^4\overline{F}_2$
17,56			4	338,93	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4D_3$
11,22			0	353,86	$^2\overline{G}_4 - {}^4\overline{F}_3$
10,38	2		10	355,84	$^4F_3^1 - {}^4\overline{F}_3$
6485,62			4	414,48	$^4D_2 - {}^4F_3^2$
79,91			1	428,05	$^4D_3^1 - u_2$
62,02			1	470,78	$^4G_3 - {}^4\overline{D}_4$
56,63			0	483,69	$38_2 - z_{2,3}$
52,72			2	493,07	$^2G_4 - {}^2G_5$
14,70	2		8	584,89	$^4D_3 - {}^4F_4^2$
13,00			6	589,02	$^4G_3 - {}^4\overline{D}_3$
10,21			3	595,81	$^2\overline{G}_5 - {}^2G_5$
02,31			2	615,05	$42_4 - \gamma_3$ oder $^4D_3 - {}^2F_3^1$
6386,56			4	653,57	$^4G_3 - {}^4F_4^3$
63,77			2	709,61	$^2\overline{F}_4 - {}^4\overline{D}_4$
42,18			0	763,09	$^4D_2 - a_2$
32,98	1+		7	785,99	$^2D_3 - {}^4\overline{D}_3$
19,51	3		9	819,68	$42_4 - \delta_5$
07,18			5	850,57	$^2D_3 - {}^4F_4^3$
6294,17			2	883,32	$^2\overline{G}_4 - {}^2\overline{F}_4$
93,36	1		5	885,37	$^4F_3^1 - {}^2\overline{F}_4$
90,39			3	892,87	$^2F_4 - {}^4F_4^3$
80,67			2	917,38	$34_3 - y_3$
79,60			1	920,19	$^4\overline{P}_2 - n_3$
77,43	1		6	925,70	$^2\overline{G}_4 - {}^2D_3$
76,64	1		4	927,70	$^4F_3^1 - {}^2D_3$
53,69	2		8	986,14	$^2\overline{G}_5 - {}^2\overline{F}_4$
42,39			1	16 015,09	$^2\overline{D}_2^1 - {}^4D_2$ oder $^4\overline{P}_2 - {}^4F_2^3$
6199,99		2	9	16 124,61	$^4F_3^1 - {}^4G_3$
92,60			1	143,85	$^4\overline{P}_3 - q_2$
86,89			7	158,74	$^4F_3^1 - {}^4F_2$
84,29			1	165,54	$^2\overline{F}_3 - e_3$
80,36			3	175,81	$^2D_2 - d_3$
58,87			2	232,27	$^4\overline{P}_2 - t_3$
54,14			0	244,74	$^2F_3 - f_1$? oder $^2D_2 - e_3$
47,70			2	261,75	$^2\overline{F}_3 - g_3$
38,29			1	286,67	$^2\overline{F}_3 - h_4$
32,17			0	302,95	$^4\overline{P}_3 - t_3$
28,04		1+	6	313,93	$^4F_4^1 - {}^4G_4$ oder $^2G_5 - {}^4\overline{G}_5$
18,86			3	338,39	$^2\overline{F}_3 - {}^4\overline{G}_4$
18,00			0	340,70	$^2D_2 - g_3$
16,14		1+	5	345,68	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4F_4$
6087,36			3	422,95	$^2P_1 - {}^4D_2$? oder $^2D_2 - k_2$ oder $^4\overline{F}_3 - {}^4F_4^3$
72,96			2	461,88	$^2\overline{F}_3 - {}^4F_3^3$
43,85			1	541,18	$^2D_2 - {}^4F_3^3$
27,91			1	584,91	$^2D_2 - {}^4\overline{D}_2$
18,14			1	611,85	$^4G_4 - {}^4\overline{D}_4$ oder $^4D_3 - {}^4F_3^2$?
5991,16		1	5	686,63	$^4F_4^1 - {}^4\overline{F}_3$
83,56	4	10	10	708,10	$^4F_5^1 - {}^4\overline{F}_5$
70,69			2	743,86	$^4\overline{P}_1 - u_2$
60,81			0	771,60	$30_3 - y_3$?
52,46	0	1+	4	795,12	$^4G_4 - {}^4F_4^3$
41,48	1	1+	6	826,18	$^4F_4^1 - {}^2G_5$
30,91			1	856,16	$^2\overline{P}_2^2 - z_{2,3}$
23,73			2	876,58	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4\overline{D}_2$
18,53	1	1+	5	891,41	$^2P_2 - {}^4D_3$
07,33	1	1+	5	923,45	$^2\overline{G}_4 - {}^2G_4$ oder $^4F_2^1 - {}^2D_2$
5897,37			2	952,03	$^4D_3 - {}^4F_3^2$
77,58			1	17 009,09	$^4\overline{P}_2 - u_2$
74,99			0	016,61	$51 - \tau_{2,3}$
71,77	1		3	025,94	$^2\overline{G}_5 - {}^2G_4$
56,86			1	069,28	$^4\overline{P}_2 - v_1$

$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung
5853,34			1	17 079,54	$^4\overline{P}_3 - u_2$
31,59	4	3	10	143,25	$^4F_5^1 - {}^4\overline{F}_4$?
30,35			1	146,90	$^2G_4 - f_1$
21,82	3	1+	4	172,01	$^2P_1 - {}^4D_1$
16,01			2	189,16	$^2G_4 - h_4$
06,87	4	3	15	216,21	$^4F_4^1 - {}^2\overline{F}_4$
01,00			0	233,62	$^2G_4 - i_5$
5792,66	4	2	8	258,46	$^4F_4^1 - {}^2D_3$
78,48			0	300,80	$^4D_3 - \mathfrak{a}_2$
57,34			0	364,34	$^2G_4 - {}^4F_3$
55,72	0		2	369,22	$28_3 - z_{2,3}$
42,37	0	1	1	409,59	$^2\overline{F}_3 - {}^4\overline{G}_3$
27,30	3	1+	4	455,39	$^4F_4^1 - {}^4G_3$
26,69	1 *u*		3	457,25	$^2D_2 - n_3$
20,48			1	476,22	$35 - a_2$
16,31			1	488,91	$^2D_2 - {}^4\overline{G}_3$
10,36			1	507,19	$38_2 - \gamma_3$
02,46		1	8	531,44	$^2\overline{F}_3 - \mathfrak{q}_2$
5695,65	1		2	552,39	$^2D_2 - {}^4F_2^3$
86,36	4	3	15	581,09	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4G_4$
59,62	4	1	6	664,13	$^2\overline{D}_2^1 - {}^2D_3$
54,51			0	680,09	$^2\overline{F}_3 - s_2$
51,29	1 *u*		3	690,19	$^2\overline{F}_3 - t_3$
32,77	2	1	4	748,33	$^4F_3^1 - {}^2D_2$
29,47			0	758,74	$^2D_2 - s_2$
26,07	2	1	4	769,46	$^2D_2 - t_3$
08,35	4	2	8	825,63	$^2\overline{G}_4 - {}^2\overline{F}_3$
07,72	3	1	5	827,63	$^4F_3^1 - {}^2\overline{F}_3$
01,54			2	847,29	$^4\overline{F}_4 - {}^4\overline{D}_4$
5599,43	6 *u*	10	40	853,98	$^4P_3 - {}^4D_4$
97,20			1	861,13	$^2\overline{D}_2^1 - {}^4G_3$
94,87	2 *u*	1	5	868,57	$^4G_3 - e_3$
88,20			1	889,89	$^4\overline{P}_3 - x_{2,3}$
86,51			1	895,30	$^2\overline{D}_2^1 - {}^4\overline{F}_2$
68,31	0		2	953,81	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4\overline{F}_3$
65,00			1	964,48	$^4G_3 - g_3$
61,23			0	976,66	$35 - \gamma_3$
57,17	1 *u*		3	989,79	$^4G_3 - h_4$
55,08	0		2	996,56	$^2D_3 - d_3$
44,62	6 *uR*	4	15	18 030,49	$^4\overline{F}_4 - {}^4F_4^3$
42,06	0	1+	2	038,82	$^2\overline{F}_4 - d_3$
33,87	1 *u*		3	065,54	$^2D_3 - e_3$
28,24			0	084,93	$32 - a_2$
04,66	4 *u*	1	6	161,38	$^2D_3 - g_3$
5503,59	2 *u*	1	4	18 164,90	$^4G_3 - {}^4F_3^3$
5496,97	0	1+	3	186,81	$^2D_3 - h_4$
					oder
					$^2\overline{F}_4 - f_1$
93,97			0	196,74	$44_3 - \vartheta_3$
91,86	2 *u*	1+	4	203,73	$^2\overline{F}_4 - g_3$
84,24	4 *u*	2	8	229,01	$^4P_2 - {}^4G_5$
					oder
					$^2\overline{F}_4 - h_4$
81,41	2 *u*	1	5	238,42	$^2D_3 - {}^4\overline{G}_4$
76,13		1	4	256,00	$^4F_4^1 - {}^2G_4$
70,85	5 *u*	3	5	273,62	$^2\overline{F}_4 - i_5$
68,72	2 *u*	1	2	280,73	$^2G_4 - n_3$
					oder
					$^2\overline{F}_4 - {}^4\overline{G}_4$
68,10	3 *u*	3	5	282,80	$^4\overline{F}_5 - {}^4\overline{D}_4$
59,29			1	312,34	$^2\overline{P}_2^3 - \eta_3$?
					oder
					$^2G_4 - {}^4\overline{G}_3$
39,58	4	2	6	378,67	$^4F_5^1 - {}^4G_4$
32,04	2 *u*		3	404,17	$^2\overline{F}_4 - {}^4F_3^3$
31,60	2 *u*		2	405,67	$^2D_3 - {}^4\overline{D}_2$
24,71	4	2	8	429,07	$^2P_2 - {}^4D_2$
23,28	2 *u*	1	6	433,93	$^2G_4 - \mathfrak{q}_2$
15,39			1	460,77	$^4F_2^1 - {}^4\overline{P}_2$
13,83			2	466,10	$^4\overline{F}_5 - {}^4F_4^3$
08,72	2		3	483,54	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2\overline{F}_4$
5396,42			1	525,65	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_3$
90,44	5	5	20	546,20	$^4P_2 - {}^4D_3$
					oder
					$^2D_2 - u_2$?
84,00	0	1+	2	568,41	$^4\overline{F}_3 - d_3$
81,48	0	1+	3	577,28	$^2G_5 - f_1$
79,08	5	5	30	585,38	$32 - \gamma_3$
69,27	1		4	619,34	$^2G_5 - h_4$
64,07	0		3	637,38	$^4\overline{F}_3 - e_3$
56,45	3	2	8	663,89	$^2G_5 - i_5$
54,38	7	10	50	671,10	$^2G_5 - {}^4G_4$
40,69			1	718,98	$23_2^1 - z_{2,3}$
39,65	0		2	722,63	$^2\overline{D}_3^1 - {}^4G_3$
36,61	0	1+	4	733,22	$^4\overline{F}_3 - g_3$
29,74	4	5	15	757,43	$48_3 - \nu$?
29,43	0		5	758,52	$^4\overline{F}_3 - h_4$
14,76	3	3	9	810,29	$^4\overline{F}_3 - {}^4\overline{G}_4$

$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung
5302,44			1	18 854,01	$^4D_3-{}^4\overline{D}_4$	5130,76	2	1	5	19 484,90	$^2\overline{D}_3^1-{}^2D_2$
5292,14	4	3	10	890,70	$^4F_5-{}^2G_5$	20,69	1	2	5	523,22	$^2\overline{D}_3^1-{}^2G_4$
85,80			1	913,35	$^4D_3^1-y_3$	09,97	2	1	3	564,15	$^2\overline{D}_2^1-{}^2\overline{F}_3$
80,10	2	2	7	933,76	$^4\overline{F}_3-{}^4F_3^3$	03,18			1	590,17	$^2D_3-t_3$
77,94			1	941,51	27_2-a_2	5090,63	5	4	10	638,45	$^4P_3-{}^4D_3$
					oder	88,78	0		2	645,63	$^2P_2-{}^2G_5$
					$^4G_4-d_3$						oder
69,28	3	2	10	972,67	$^4D_3-{}^4\overline{D}_3$						$^4D_2-d_3$
67,93	0	1	3	977,53	$^4\overline{F}_3-{}^4\overline{D}_2$	70,98			1	714,57	$^4D_2-e_3$
51,41	2u	2	7	19 037,22	$^4D_3-{}^4F_4^3$	57,42	2	1	3	767,41	$45_3-\nu$
48.74	0	1+	2	046,89	$^4\overline{F}_2-n_3$	46,43	2	1	3	810,49	$^4D_2-q_3$
37,14	5	4	12	089,11	$^4G_4-f_1$	28,34	2	2	5	881,74	$^4\overline{F}_3-{}^4\overline{G}_3$
32,51			1	105,99	$^4G_4-g_3$	25,58	1	1+	4	892,66	$^2P_1-{}^2D_2$?
31,13			2	111,03	$^4D_4^1-y_3$						oder
30,61	4	3	9	112,93	$^4G_3-{}^4\overline{G}_3$						$^4D_2-k_2$
28,43			1	121,89	$42_4-\vartheta_3$	12,39	0	1+	3	945,03	$^4\overline{F}_3-{}^4F_2^3$
27,84			0	122,98	$46_4-\xi_{3,4}$	4997,78	1	1	3	20 003,32	$^4\overline{F}_3-q_2$
25,58	1	1	4	131,32	$^4G_4-h_4$	95,87	0	1	3	010,96	$^4D_2-{}^4F_3^3$
22,65	4	2	8	142,05	$^4\overline{F}_2-{}^4F_2^3$	88,20			1	041,73	$^4F_2^1-{}^4D_3^1$
14,78	3	1	5	170,93	$^4G_5-{}^4\overline{D}_4$	84,97	2	2	5	054,71	$^4D_2-{}^4\overline{D}_2$
13,36	2	1+	2	176,15	$^4G_3-{}^4F_2^3$	80,41			1	073,07	$^4D_2^1-\gamma_3$
					oder	79,15		3	9	078,15	$^2P_2-{}^2D_3$
					$^4G_4-i_5$?	77,74	4	3	10	083,87	$^4P_2-{}^4D_2$
12,73	4	2	4	178,47	$^2P_2-{}^4D_1$	63,69	4	4	10	140,70	$^4P_1-{}^4D_1$
11,49	4	2	5	183,03	$^4G_4-{}^4\overline{G}_4$	61,12			2	151,13	$^4\overline{F}_3-s_2$
06,95	3	2	5	199,75	$^4\overline{F}_2-q_2$?	58,42			1	162,10	$^4\overline{F}_3-t_3$
03,32	2	1	3	213,18	$^2\overline{G}_4-{}^4\overline{P}_3$	30,79			1	275,09	$^2P_2-{}^4G_3$
02,57			1	215,92	$^4F_3^1-{}^4\overline{P}_3$?	25,18			1	298,18	49_2-q_2
5197,55	1	1+	2	234,51	$^4G_3-q_2$?	24,30			1	302,81	$24-\delta_5$
86,93	0		1	277,59	$^2\overline{F}_3-x_{2,3}$	22,51	2	2	5	309,18	$^2P_2-{}^4\overline{F}_2$
85,02	1	1+	3	280,98	$^4F_5^1-{}^2\overline{F}_4$	19,69		1	5	320,82	$^4F_5^1-{}^2G_4$
84,20	4	3	9	284,02	$^2F_3-{}^4D_4$	18,81		1	4	324,46	$^4\overline{F}_4-f_1$
83,81			0	285,47	$^4F_3^1-{}^4\overline{P}_2$	14,74	2		0	341,29	$^4\overline{F}_4-g_3$
78,17	0	1+	3	306,47	$^4G_4-{}^4F_3^3$	13,52		1	3	346,33	$^2\overline{D}_3^1-{}^2D_2$
77,25	3	2	6	309,91	$^2D_3-{}^4\overline{G}_3$	06,36			0	376,01	$^4G_4-q_2$
66,87			0	348,68	$^4\overline{F}_2-s_2$	4897,88		1	3	411,33	$^4\overline{F}_4-i_5$
65,41	0		5	354,15	$^4G_5-{}^4F_4^3$	96,23			1	418,20	$^4\overline{P}_1-z_{2,3}$
64,70		2	1	356,85	$^2D_2-x_{2,3}$						oder
64,10			2	359,10	$^4\overline{F}_2-t_3$						$^4\overline{F}_4-{}^4\overline{G}_4$?
60,35	0u	1+	2	373,17	$^2D_3-{}^4F_2^3$	78,03			1	494,36	$^4\overline{P}_2-y_3$
55,54	5	3	10	391,22	$^4P_1-{}^4D_2$	66,75			2	541,86	$^4\overline{F}_4-{}^4F_3^3$
53,34			2	399,50	$^4\overline{P}_2-a_2$?	65,77	4	3	5	545,99	$^4F_4^1-{}^4\overline{P}_3$
44,97	2	1	4	431,06	$^2D_3-q_2$	61,33	2u	3	4	564,80	$^4\overline{P}_3-y_3$
33,68			1	473,78	$^2\overline{F}_4-q_2$	43,99	6	5	15	638,39	$^4D_4-{}^4\overline{D}_4$

$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung
4842,40	4	3	8	20 645,15	$^4P_3-^4\overline{F}_4$	4566,21			1	21 893,86	$^4F_3^1-24$
36,87			1	668,75	$^4F_3^1-^4D_4^1$	65,18	4	2	7	898,71	$^2P_2-^2D_2$
33,47	0	1+	2	683,34	$^4\overline{P}_2-z_{2,3}$	60,88	5	3	8	919,49	$^4F_3^1-^4D_2^1$
17,07	0	1+	2	753,74	$^4\overline{P}_3-z_{2,3}$	58,72	4	3	6	929,87	$^4P_2-^4G_3$
13,40	1	1	2	769,59	$^2\overline{G}_5-^4D_4^1$	57,19	4	2+	4	937,23	$29_1-\eta_3$?
10,47	6	4	12	782,20	$^4D_4-^4F_5^3$	56,25			1	941,75	$^4\overline{P}_1-\alpha_2$
01,35	1 *u*	1	3	821,66	$^4D_4-^4F_4^3$	51,65	4	4	10	963,92	$^4P_2-^4\overline{F}_2$
4798,67	4	1	5	833,29	$^4P_2-^4D_1$	48,73		3	9	978,02	$^2P_2-^2\overline{F}_3$
91,48	0		2	864,54	$^2\overline{G}_4-^4D_3^1$	45,29			1	994,65	$^2\overline{G}_5-24$
91,01	3	2	6	866,59	$^4F_3^1-^4D_3^1$	44,27	3	2	7	999,59	$^4F_4^1-^4D_4^1$
77,17	2	1	5	927,07	$^4D_2-n_3$	28,74	5	6	20	22 075,01	$^2F_3-^4\overline{F}_4$
71,55	2	1+	3	951,71	$^2\overline{D}_2^1-^4\overline{P}_3$	25,21			3	092,22	$^4F_3^1-^2\overline{P}_2$
55,57	4	1	6	21 022,09	$^2D_2^1-^4\overline{P}_2$	23,54			1	100,42	$40_2^1-\nu$
45,11	6	4	15	068,42	$^2F_3-^4D_3$	15,17			1	141,38	$^2\overline{F}_3-z_{2,3}$
39,22			3	094,64	$^4F_2^1-^4D_2^1$	06,66	1		3	183,18	$^4F_2^1-30_3$
24,34	2	1+	3	161,06	$^4P_2-^4\overline{F}_3$	03,80	4	4	10	197,27	$^4F_4^1-^4D_3^1$
21,01	6	2	8	175,98	$^4P_3-^4D_2$	4492,47	4	4		253,23	$^4P_3-^4\overline{F}_3$
19,40	2	1+	3	183,21	$^4D_3-d_3$	33,33	4	3		550,15	$^4F_3^1-27_2$
09,27			2	228,81	$^4D_2-s_2$	24,05	3	2		597,44	$^2\overline{G}_4-28_3$
06,94	1 *u*	1+	3	239,31	$^4D_2-t_3$	23,67	1	1+		599,38	$^4F_3^1-28_3$
04,08	5	2	10	252,23	$^4D_3-e_3$	21,21	0	1+		611,90	$^2\overline{D}_3^1-21_4$
00,72			2	267,41	$^4F_2^1-^2\overline{P}_2$	20,01	0 *u*	1+		618,14	$^4D_3-\mathfrak{q}_2$
4699,86			1	271,30	$^4P_1-^4\overline{F}_2$	02,56	1	1		707,71	$44_{2_1}^1-\mathfrak{p}_2$?
96,32	1	1+	2	287,33	$^2\overline{D}_2^1-^4\overline{P}_1$						oder
83,67			1	344,81	$^4F_4^1-21_4$						$^4\overline{P}_2-^4\overline{G}_4$
82,95	3	1	6	348,08	$^4D_3-g_3$	4388,05	1	1		782,78	$^4P_3-^2\overline{F}_4$
77,40	4	2	6	373,41	$^4D_3-h_4$	79,93	5 *u*	8		825,06	$^4P_3-^2D_3$
75,03	7	8	20	384,29	$^2F_4-^4D_4$	76,18	1	1		844,61	$^4F_2^1-^2D_2^2$
66,12	2	1+	2	425,11	$^4D_3-^4\overline{G}_4$?	74,81	7 *r*	30		851,71	$^2F_4-^4G_5$
65,17			1	429,48	$^2P_1-^4\overline{P}_2$	73,04	5	4		860,96	$^4P_1-^2D_2$
53,33			2	483,98	$35-\vartheta_3$	49,18	2	1		986,44	$^2\overline{D}_2^1-23_{2_1}^1$
48,44			0	506,58	$44_{2_1}^1-\mathfrak{n}_{1,2}$	45,57	3	2		23 006,01	$^2\overline{G}_4-30_3$
43,19	6	3	10	530,89	$^4F_2^1-^4D_1^1$	45,09	2	1		008,08	$^4F_3^1-30_3$
39,38	4	2+	7	548,56	$^4D_3-^4F_3^3$	42,45	1	2		022,11	$^4P_3-^4G_3$
30,00			2	592,26	$^4D_3-^4\overline{D}_2$	36,02	1	1+		056,14	$^4P_3-^4\overline{F}_2$
25,96	1	1+	3	611,10	$^4\overline{F}_4-\mathfrak{q}_2$	25,41	0			113,06	$^4F_5^1-^2\overline{P}_2^2$
08,14	2	3	10	694,66	$^2P_1-^4\overline{P}_1$	14,97	2	2		168,69	$^2F_4-^4D_3$
01,65	2	1	3	725,24	$^4F_2^1-27_2$	08,81	2	1		201,70	$^2\overline{D}_2-^4D_3$
4591,24			2	774,54	$^4F_2^1-28_3$	4296,77	4	5		266,80	$^2\overline{D}_3^1-^4D_4^1$
83,14			1	813,01	$^2\overline{D}_3^1-^4\overline{P}_3$	88,72	7	15		310,46	$^2F_3-^4G_4$
72,64	2	1	4	863,08	$^4F_2^1-29_1$	78,58	3	4		365,69	$^2P_2-^4\overline{P}_3$
69,01	6	5	15	880,45	$^4P_3-^4G_4$	76,80	2	2		375,41	$23_2^1-\eta_3$
68,40	2	1	2	883,37	$^2\overline{D}_3^1-^4\overline{P}_2$	73,42	4	4		393,89	$^2P_1-23_{2_1}^1$

$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	M	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung
4270,54	2	1		23 409,71	$^4F_5^1 - 21_4$	3934,97	2	2	25 405,99	$^2\overline{D}_2^1 - {}^2D_3^3$
					oder	34,23	4 r	10	410,76	$^2\overline{F}_4 - {}^4G_4$
					$35 - \nu$?	22,18	4	4	488,75	$^2\overline{D}_2 - {}^4D_1$
58,45	1	1+		476,16	$^2\overline{G}_5 - 31_2^1$	13,51	4	4	545,32	$^4\overline{F}_4 - {}^4D_4$
44,44	4	3		553,63	$^4P_2 - {}^2D_2$	12,82	2	1	549,83	$^2\overline{D}_3 - {}^4D_3$
30,19	2	2		632,95	$^4P_2 - {}^2\overline{F}_3$	05,27	1	1	599,22	$^2\overline{D}_2^1 - 34_3$
21,36			1×	683,27	$^2F_3 - {}^4\overline{F}_2$	04,21	2	2	606,16	$^2\overline{D}_3^1 - 30_3$
17,98	2	1		701,35	$^2P_2 - {}^4\overline{P}_1$	3888,33	2	2	710,78	$32 - \mathfrak{n}_{1,2}$
11,15	5 r	30		739,83	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_5$	77,32	2	5	783,76	$^2\overline{F}_4 - {}^4F_3$
06,61	2	3		765,45	$^2\overline{D}_3 - {}^4D_4$	72,37	0	3	816,58	$^2\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_3$
4196,51	3	10		822,63	$^4P_3 - {}^2G_4$	69,99	2	5	832,58	$39_1 - \mathfrak{p}_2$
77,62	1	3		930,37	$^4F_4^1 - 28_3$	56,51	4 r	10	922,85	$^2F_4 - {}^2G_5$
36,86	0	1		24 166,14	$^4F_3^1 - {}^2\overline{F}_4^1$	49,00		2	973,49	$39_1 - \mathfrak{q}_2$
35,30	4 r	20		175,16	$^2F_4 - {}^4\overline{F}_4$	44,45		1	26 004,49	$^2\overline{P}_2^2 - \mathfrak{n}_{1,2}$
28,93	6	20		212,55	$^2F_3 - {}^2\overline{F}_4$	34,73	2	3	069,98	$^2P_2 - {}^4D_3^1$
24,91	2	2		236,14	$^2P_1 - {}^2\overline{P}_2$	33,87	5 r	10	075,96	$^2F_3 - {}^2D_2$
21,72	4	15		254,99	$^2F_3 - {}^2D_3$	28,47	2	15	112,73	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_3$
19,71	4	8		266,78	$^2\overline{G}_5 - {}^2\overline{F}_4^1$	22,25	4 r	15	155,22	$^2F_3 - {}^2\overline{F}_3$
16,35	4	4		286,58	$^2\overline{D}_2^1 - 27_2$	18,20	5	10	183,01	$^4P_3 - {}^4\overline{P}_2$
07,51		4		338,84	$^2D_3^2 - \mathfrak{q}_{2,3}$?	16,46	1	10	195,88	$^2\overline{D}_2^1 - (^2\overline{F}_3^1)$
4097,54	5	10		398,04	$^4P_1 - {}^4\overline{P}_2$	12,45	2	4	222,42	$^2\overline{D}_2^1 - 39_1$
88,50	4	4		451,97	$^2F_3 - {}^4G_3$	09,51	2	3	242,66	$^2P_2 - {}^2\overline{P}_2$
87,50	4	3		456,16	$^2\overline{G}_4 - {}^2\overline{F}_3^1$	06,77	4	10	261,53	$^4F_3 - {}^4D_3$
84,29	2	2		477,17	$^4F_3 - {}^4D_4$	05,92	4	10	267,40	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2D_3^3$
82,79	5	15		486,16	$^2F_3 - {}^4\overline{F}_2$	3799,32	4 r	20	313,09	$^2F_4 - {}^2\overline{F}_4$
81,81	2	2		492,04	$^2\overline{D}_3^1 - 24$	93,22	4 r	15	355,39	$^2F_4 - {}^2D_3$
80,54	1	2		499,66	$^4F_2^1 - 40_2^1$	92,23		4	362,62	$^4P_1 - 23_{2_1}^1$
77,59	4	4		517,38	$^2\overline{D}_3^1 - (^4D_2^1)$	90,48		1	374,79	$^2\overline{G}_4 - 42_4$
56,34	3	3		645,84	$^4P_3 - {}^2D_2$	88,58	5	15	388,36	$^2\overline{D}_2 - {}^2D_3$
53,45	3	3		663,41	$^4P_1 - {}^4\overline{P}_1$	78,13	4	10	460,63	$^2\overline{D}_3^1 - 34_3$
49,04	3	3		690,26	$^2\overline{D}_3^1 - {}^2\overline{P}_2$	75,71	2	3	477,58	$^2\overline{G}_5 - 42_4$
25,94	1	1		831,95	$^2P_1 - 29_1$	71,63	2	2	506,22	$^2P_2 - {}^4D_1^1$
23,15	5	6		849,16	$^2\overline{D}_2^1 - {}^2\overline{P}_2^2$	69,98	4	10	517,81	$^2\overline{D}_2^1 - 40_2$
3996,16	5	10		25 016,95	$^2P_2 - (^4D_3^1)$	65,08	5 r	15	552,32	$^2F_4 - {}^4G_3$
95,62	4	8		020,39	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_3$	60,40	2	3	585,35	$^2\overline{D}_2 - {}^4G_3$
84,41	5	10		090,76	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_2$	55,60	2	3	619,39	$^2\overline{D}_2 - {}^4\overline{F}_2$
76,09	2	10		143,26	$^2\overline{D}_2^1 - 32$	54,29	3	5	628,66	$^2P_1 - 38_2$
75,32	5	10		148,13	$^2\overline{D}_3^1 - 27_2$	54,12	4	5	629,88	$^2P_1 - 39_1$
68,17	2	2		193,42	$^4F_4^1 - 34_3$	48,23	5	10	671,65	$^4P_2 - {}^4D_3^1$
58,86	5 r	30		252,72	$^2F_3 - {}^2G_4$	44,18	4	8	700,63	$^2P_2 - 27_2$
53,06	2	1		289,70	$^4F_5^1 - 24$	37,13	4	5	749,69	$^2P_2 - 28_3$
42,71	5	10		356,13	$^4P_2 - {}^4\overline{P}_1$	35,90		1	760,08	$^2\overline{P}_2 - \tau_{2,3}$
37,91		1		387,09	$^4F_2 - {}^4D_3$	35,28	4	5	764,16	$^2\overline{D}_3^1 - (^2\overline{F}_4^1)$
35,83	4	4		400,44	$^2P_2 - 23_{2_1}^1$	34,24		1	771,97	$^4F_5^1 - 31_2^1$

$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Ex	R	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung
3724,94	2	1		26 838 43	$^2P_2-29_1$
14,84	4	2		911,45	$^4P_3-21_4$
13,83		1		918,76	$34_3-\mathfrak{r}_{2,3}$
13,44	3	3		921,52	$^2\overline{G}_4-40^1_2$
13,01	4 r	10		924,61	$^4F_2-^4D_2$
00,90	8 r	30		27 012,72	$^4F_2-^4G_5$
3699,31	2	2		024,40	$^2\overline{G}_5-42^1_2$
98,61	5	5		029,51	$^2\overline{G}_5-(^2\overline{F}^2_4)$
98,27	3	4		032,07	$^4P_1-^4D^1_2$
94,96	2	2		056,28	$^2\overline{D}^1_3-^2\overline{F}^1_3$
92,36	10 r	50		075,32	$^4F_5-^4D_4$
91,33	2	2		082,81	$^2\overline{D}^1_3-38_2$
90,72	4 r	15		087,28	$^2\overline{D}_3-^4D_2$
81,06	6	8		158,42	$^2P_2-30_3$
74,77	5	5		204,81	$^4P_1-^2\overline{P}_2$
73,56			2	213,85	$^4G_4-\delta_5$
66,92	4	4		263,12	$^2P_2-^2\overline{P}^2_2$
66,23	7	15		268,24	$^4F_3-^4\overline{F}_4$
61,88	3	5		300,62	$^2\overline{G}_4-44_3$
61,61	2	1		302,63	$^4F^1_3-44_3$
58,00	8 r	50		329,57	$^4F_4-^4D_3$
54,89	5	4		352,82	$^2F_4-^2G_4$
51,37	2	1		379,26	$^2\overline{D}^1_3-40_2$
39,53	6	8		468,23	$^4P_1-^4D^1_1$
27,81	4	3		557,02	$^2P_2-32$
27,19	4	2		561,73	$^4F^1_5-^2\overline{F}^1_4$
26,61	7	15		566,14	$^4P_2-^4D^1_4$
20,47	5	6		612,87	$^2F_3-^4\overline{P}_2$
14,78	4	6		656,32	$^2\overline{G}_4-45_3$
14,52	1	1		658,30	$^4F^1_3-45_3$
13,95	1			662,60	$^4P_1-27_2$
12,47	5 r	15		674,00	$^4F_2-^4D_1$
08,10	4	2		707,59	$^4F^1_4-42_4$
05,88	5	8		724,64	$^4P_2-^4D^1_2$
00,76	4	2		764,05	$^4P_3-^4D^1_3$
3597,15	6 r	20		791,90	$^2\overline{D}_3-^4G_4$
96,19	4r?	20		799,32	$^4F_3-^4D_2$
93,54	3	3		819,82	$^2P_2-^2D^3_3$
90,54	1	3		843,06	$^4F^1_2-48_3$
83,52		3	3	897,58	$^4P_2-^2\overline{P}_2$
83,09		10		900,93	$^4F_4-^4\overline{F}_5$
80,26		1		922,98	$^2\overline{D}^1_3-40^1_2$
70,18			10	28 001,79	$^4F_2-^4\overline{F}_3$
64,14	2	4		049,30	$^2\overline{D}^1_2-^2\overline{P}^3_2$
3550,02	0	2		28 160,84	$^4P_2-^4D^1_1$
49,53	5	10		165,37	$^2\overline{D}_3-^4\overline{F}_3$?
43,97	5	10		208,90	$^2\overline{D}_2-^2D_2$
41,92	4	5		225,33	$^4P_1-^2\overline{P}^2_2$
38,26	3	5		254,41	$^4F^1_4-42^1_2$
38,12	3	4		255,53	$^2F_4-^2\overline{F}_3$
28,03	7 r	30		336,32	$^4F_4-^4\overline{F}_4$
25,66	2	3		355,44	$^4P_2-27_2$
19,54	2	2		404,74	$^4P_2-28_3$
13,11	4	3		456,71	$^2P_1-^2\overline{P}^3_2$
11,79	4	3		467,40	$^2\overline{G}_4-46_4$
11,55	3	2		469,34	$^4F^1_3-46_4$
09,29	3			487,51	$^4P_1-31^1_2$?
08,60	1	2+		493,28	$^4P_2-29_1$
07,32	4 r	20		503,67	$^4F_3-^4G_4$
05,41	4	3		519,20	$^4P_1-32$
02,54	8 r	50		542,73	$^4F_5-^4G_5$
3498,74	7	10		573,63	$^4F_2-^2D_3$
94,44	5	3		608,78	$^2P_2-^2\overline{F}^1_3$
91,22	3	2		635,16	$^2P_2-38_2$
91,07	3	2		636,39	$^2P_2-39_1$
87,47	3	2		665,04	$^2\overline{G}_4-48_3$?
87,22	3	2		668,00	$^4F^1_3-48_3$
84,04	4	3		694,15	$^2\overline{D}_3-^2\overline{F}_4$
80,51	0			723,25	$^4\overline{P}_2-\mathfrak{q}_{2,3}$
78,91	4 r	15		736,54	$^2\overline{D}_3-^2D_3$
78,50	2	1		739,84	$^4F^1_2-48^1_{2\,3}$
77,20	1			750,50	$^4D_3-\alpha_2$
74,79	5 r	20		770,53	$^4F_2-^4G_3$
72,25	5	3		791,56	$^4P_3-24$
70,67	4 r	20		804,66	$^4F_2-^4\overline{F}_2$
69,62	5	4		813,38	$^4P_2-30_3$
69,21	0			816,78	$^4P_3-^4D^1_2$
62,04	4 r	30		876,45	$^4F_3-^4\overline{F}_3$
57,92	6	5		910,85	$^2\overline{D}^1_3-^2\overline{P}^3_2$
57,07	5	4		917,95	$^4P_2-^2\overline{P}^2_2$
55,45	4	3		931,59	$^2P_2-40_2$
55,22	4	5		933,51	$^2\overline{D}_3-^4G_3$
51,14	4	3		967,62	$^2\overline{D}_3-^4\overline{F}_2$
50,29	5	3		974,84	$^2\overline{D}^1_3-42_4$
48,58	5	3		988,37	$^4F^1_4-45_3$?
47,76	6	4		996,09	$^2F_3-^4D^1_4$
42,64	4	1		29 039,21	$^2\overline{D}^1_2-44_3$
32,09	2	1		128,35	$^4P_1-35$

$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Ex	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Ex	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung
3424,39	4	8	29 193,91	$^2F_3-{}^4D_3^1$	3307,93	3	2	30 221,70	$^2F_3-24$
22,29	3	2	211,84	$^4P_2-32$	05,16	4	3	247,03	$^2F_3-{}^4D_2^1$
07,74	2	2	336,53	$^4F_2^1-49_2$	04,12	2	2	256,55	$^2D_3^1-45_3$
07,25	2	2	340,83	$^4F_2-\vartheta_3$	03,73	0		260,11	$^2D_2-\varphi_{2,3}$
06,55	5	4	346,87	$^2D_2^1-44\frac{1}{2}_1$	03,33	0	1	263,78	$^4P_2-{}^2F_3^1$
00,97	3	2	394,99	$^2D_2^1-45_3$	02,35		1	272,76	$^4P_3-31\frac{1}{2}$
3399,68	7	10	406,14	$^4F_3-{}^2F_4$	00,46	4	6 *d*	290,09	$^4P_2-38_2$
96,82	8 *r*	100	430,90	$^4F_5-{}^4F_5$	00,34	2		291,19	$^4P_2-39_1$
94,87	3	3	447,80	$^4P_3-27_2$	3298,93	2	2	304,59	$^4P_3-32$
92,09	1	1	451,92	$^4D_3^1-\mathfrak{p}_{2,3}$	97,27	2	1	319,48	$^4F_5^1-42\frac{1}{2}$
91,71	2	2	475,32	$^4P_2-{}^2D_3^3$?	96,71	4	4	324,62	$^4F_5^1-{}^2F_4^2$
				oder	94,26	5	5	347,08	$^4D_2-\eta_3$
				$^2P_2-40\frac{1}{2}$	89,13	5	5	394,39	$^4F_2-{}^2D_2$
89,20	3	2	497,04	$^4P_3-28_3$	88,02	2	2	404,75	$^2D_2^1-48_3$
85,78	6	5	526,31	$^2D_3^1-{}^2F_4^2$	86,38	4	2	419,92	$^2F_3-{}^2P_2$
81,07	0		568,04	$^4P_2-\tau_{2,3}$	84,01	0		441,97	$^2F_4-21_4$
80,64	4	3	571,80	$^4F_4-{}^4G_4$	83,57	4 *r*	20 *u*	445,94	$^4F_3-{}^2G_4$
77,71	4	4	597,36	$^4P_1-38_2$	81,69	4	5	463,38	$^2P_2-{}^2P_2^3$
77,60	2		598,31	$^4P_1-39_1$	80,54	4 *r*	20 *u*	474,06	$^4F_4-{}^2F_4$
72,53	2		642,80	$^2F_4-{}^4P_3$	75,98	4	2	516,46	$^4F_4-{}^2D_3$
72,24	7	4	645,44	$^4F_3-{}^4G_3$	71,61	8	10	557,11	$^2D_3-{}^2D_2$
69,68	5	3	667,87	$^4P_2-34_3$	70,56	3	2	567,02	$^4P_3-{}^2D_3^3$
68,77	3	3	675,88	$^2D_2-{}^4P_3$	68,46	5	3	586,65	$^4P_2-40_2$
68,38	6	5	679,41	$^4F_3-{}^4F_2$	63,14	8	10	636,51	$^2D_3-{}^2F_3$
62,18	5	3	734,11	$^2D_3-{}^2G_4$	59,85	0	1+	667,41	$^2G_4-\xi_{3,4}$
60,81	8	5	746,23	$^2D_2-{}^4P_2$	54,96	4	2	713,47	$^4F_4-{}^4G_3$
59,90	6	4	754,29	$^2P_1-44\frac{1}{2}_1$	50,01	2	1	760,33	$^4P_3-34_3$
57,84	2	2	772,54	$^4F_5^1-42_4$	40,87	0		847,06	$^2G_4-\pi_4$
				oder	37,65	4	3	877,73	$^2F_3-27_2$
				$^4G_5-\delta_5$	32,50	4	2	926,91	$^2F_3-28_3$
54,71	4	3	800,31	$^4F_4^1-46_4$	21,46	0		31 032,87	$^4P_2-\mathfrak{p}_2$
53,69	2	2	809,36	$^4F_2^1-50_1$	18,27	4	3	063,52	$^4P_3-{}^2F_4^1$
52,37	2	2	821,10	$^4P_2-35$	17,88	4	3	067,48	$^2D_3^1-46_4$
47,30	1		866,26	$^4F_5-{}^4F_4$	14,85	4	2	096,65	$^2F_4-{}^4D_4^1$
44,20	5	4	894,02	$^4P_1-40_2$	14,50	0		100,14	$^2D_3^1-47$
43,43	2	1	900,82	$^2D_3^1-44_3$	14,31	4	3	101,87	$^4F_5-{}^4G_4$
42,90	5	4	905,54	$^4P_3-30_3$	11,37	3	2	130,34	$^4P_2-40\frac{1}{2}$
38,53	7	8	944,69	$^4F_4-{}^4F_3$	3197,13	4	5	269,05	$^4F_3-{}^2D_2$
32,51	1	1	998,86	$^4F_4^1-48_3$	94,54	4	3	294,40	$^2F_4-{}^4D_3^1$
31,15	4	4	30 010,11	$^4P_3-{}^2P_2^2$	93,83	2	2	301,35	$^4G_3-\nu$
31,08	4	3	011,64	$^2D_2-{}^4P_1$					oder
23,09	6 *r*	50 *u*	083,88	$^4F_4-{}^2G_5$	91,18	6	8	327,34	$^2D_2-{}^4D_3^1$
16,53	0		143,36	$^4F_3-\vartheta_3$					
14,53	2	2	161,54	$^4F_3^1-49_2$	90,34	3	3	335,68	$^2F_3-30_3$

$\lambda_{int,\,Luft}$	Intensität K	Intensität Ex	$\nu_{int,\,vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int,\,Luft}$	Intensität K	Intensität Ex	$\nu_{int,\,vac}$	Bezeichnung
3189,03	5	4	31 348,46	$^4F_3-{}^2\overline{F}_3$	3061,66	2	1	32 652,52	$^2P_2-47$
88,28	1	2	355,83	$^4P_3-{}^2\overline{F}_3^1$	59,35	2	1	677,17	$^2\overline{G}_4-52?$
85,57	5	4	382,49	$^4P_3-38_2$	53,87	2	2	735,90	$^4F_3-{}^4\overline{P}_3$
81,20	3	3	425,59	$^4P_1-{}^2\overline{P}_2^2$	51,66	2	1	759,60	$^2\overline{D}_3^1-49_2$
79,70	5	3	440,41	$^2F_3-{}^2\overline{P}_2^2$	49,93	0		778,18	$^2P_1-50_1$
78,39	4	3	453,46	$^2P_2-44_3$	49,80	0		779,57	$^2\overline{G}_5-52$
76,89	0		468,21	$^4G_3-\xi_{3,4}$	49,21	2	1+	785,81	$^2F_3-{}^2\overline{F}_3^1$
72,26	4	3	514,13	$^4F_4-{}^2G_4$	48,88	0	1+	789,36	$^4G_4-\pi_4$
62,26	1	1	613,86	$^4F_5-{}^2G_5$	47,32	0	1+	806,25	$^4F_3-{}^4\overline{P}_2$
58,87	2		647,77	$^4G_3-\pi_4$	46,75	4	2	812,39	$^2F_3-38_2$
57,59	6		710,80	$^2\overline{D}_2-23_{2_1}^1$	46,18	2	1	818,41	$^2P_2-48_3$
50,26	4	2	734,34	$^2F_3-32$	45,77	3	2	822,94	$^2\overline{D}_3-21_4$
47,61	4	2	761,16	$^2P_2-44_{2_1}^1$	36,46	0		924,63	$^2D_3-\tau_{2,3}$
40,42	1		833,65	$^2\overline{G}_4-51$	34,35	0		946,43	$^2G_5-\sigma_{2,3}$
40,23	0		835,68	$^4F_3^1-51$	31,45	0		977,94	$^2F_4-27_2?$
38,38	1	1	854,44	$^4F_2^1-52$	28,43	4	3	33 010,93	$^2\overline{D}_2-27_2$
37,70	5	4	861,34	$^4F_2-{}^4\overline{P}_3$	26,93	2	1+	027,17	$^2F_4-28_3$
37,32	4	3	865,10	$^4F_5^1-46_4$	25,40	2	1	043,98	$^4F_5-{}^2G_4$
35,46	2 *u*	2+	884,00	$^4G_3-\varphi_{2,3}$	23,90	3	3	060,26	$^2\overline{D}_2-28_3$
				oder	19,54	2	3 *d*	107,98	$^4P_2-44_3$
				$^4D_3-\eta_3$	15,84	0		148,58	$^2\overline{D}_2-29_1$
30,79	4	3	931,64	$^4F_2-{}^4\overline{P}_2$	14,23	2	1	166,29	$^4F_4^1-51$
24,39	2	2	997,03	$^2F_3-{}^2D_3^3$	10,25	0		210,23	$^4P_2-{}^2\overline{P}_2^3$
23,70	6	4	32 004,10	$^4F_5-{}^2\overline{F}_4$	04,45	5	4	274,33	$^4P_3-42_4$
21,76	6	4	023,98	$^2\overline{D}_3-{}^4\overline{P}_3$	2991,76	2	1	415,42	$^4P_2-44_{2_1}^1$
20,59	0		035,88	$^4P_1-42_2^1$	89,93	2	1	435,87	$^2F_4-30_3$
14,91	5	3	094,39	$^2\overline{D}_3-{}^4\overline{P}_2$	87,45	3	2	463,62	$^4P_2-45_3$
05,63	1		190,26	$^2F_3-34_3$	87,00	5	3	468,66	$^2\overline{D}_2-30_3$
04,99	4	2	196,89	$^4F_2-{}^4\overline{P}_1$	86,21	7	4	477,51	$^2\overline{D}_3-{}^4D_4^1$
02,51	4	2	222,62	$^4P_3-40_2^1$	83,07	4	2	513,74	$^4F_2-{}^4D_3^1?$
3096,71	1	2+	282,96	$^4\overline{F}_2-\sigma_{2,3}$	81,12	2	1	534,76	$^4F_3-21_4$
94,56	2	1	305,27	$^2P_1-49_2$	77,69	5	3	573,27	$^2\overline{D}_2-{}^2\overline{P}_2^3$
93,47	0	1	316,75	$^4G_3-\sigma_{2,3}$	74,04	3	2	614,58	$^4P_1-47$
89,36	0		360,89	$^2\overline{D}_3-{}^4\overline{P}_1$	70,69	1		652,47	$^2F_3-40_2^1$
88,31	2	1	370,94	$^2\overline{D}_2^1-50_1$	68,67	6	4	675,36	$^2\overline{D}_3-{}^4D_3^1$
87,41	4	3	380,17	$^2\overline{D}_2-{}^4D_2^1$	59,65	4	2	777,97	$^4F_2^1-53_2$
83,96	4	4	416,48	$^4F_4-{}^2\overline{F}_3$	55,42	2	2	826,30	$^4P_3-{}^2\overline{F}_4^2$
76,62	2	2	493,80	$^2F_3-{}^2\overline{F}_4^1$	51,84	1		867,31	$^2\overline{D}_2-32$
74,69	0	1	514,19	$^2D_3-\sigma_{2,3}$	49,36	1		895,78	$^4F_2-23_{2_1}^1$
71,01	3	2	553,14	$^2\overline{D}_2-{}^2\overline{P}_2$	39,48	2	1	34 009,79	$^4F_4^1-52$
68,68	0		609,72	$^4G_4-\xi_{3,4}$	31,95	4	3	096,99	$^2F_4-{}^2D_3^3$
63,58	1		632,07	$^2\overline{F}_3-\mathfrak{q}_2$	24,03	4	3	189,43	$^4F_3-{}^4D_4^1$
				oder	23,13	3	2	199,96	$^4P_3-44_3$
				$^4\overline{F}_3-\varphi_{2,3}$	15,42	2	2	290,37	$^2F_4-34_3$

$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Intensität Ex	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int,Luft}$	Intensität K	Intensität Ex	$\nu_{int,vac}$	Bezeichnung
2914,00	4	2	34 307,08	$^4P_2-47$	2803,91	2	1	35 654,06	$^4F_2-30_3$
13,61	2	1	311,67	$^2P_2-49_2$	2796,64	3	2	746,58	$^4P_1-50_1$
12,64	4	2	323,10	$^2\overline{D}_2-34_3$	95,72	2		758,41	$^4F_2-^2\overline{P}_2^3$
07,23	3	3	387,07	$^4F_3-^4D_3^1$	91,17	4	2	816,75	$^2\overline{D}_3-30_3$
03,32	2		433,25	$^2\overline{D}_3^1-51$	83,04	5	3	921,35	$^2\overline{D}_3-^2P_2^2$
2899,97	4	2	473,01	$^4P_2-48_3$	81,08	1		946,66	$^4F_3^1-55$
99,69	2	1	476,33	$^2\overline{D}_2-35$	79,55	3	2	966,44	$^4P_2-49_2$
97,06	0		507,63	$^4P_3-44\frac{1}{2}_1$	78,06	4	2	985,72	$^2F_3-45_3$
93,03	1		555,69	$^4P_3-45_3$					oder
92,21	4	2	565,48	$^4F_2-^4D_2^1$					$^2P_2-51$
89,85	4	2	593,70	$^2F_4-^2\overline{F}_4^1$	73,30	2		36 047,60	$^2\overline{G}_5-55$
89,11	4	2	602,55	$^4F_4-21_4$?	71,52	4	2	070,84	$^4F_3-27_2$
86,00	4	2	639,83	$^4F_3^1-^2\overline{P}_2^3$	67,73	4	2	119,99	$^4F_3-28_3$
84,57	2	1	657,00	$^4G_3-r_{2,3}$	62,84	2	1	184,03	$^2\overline{D}_3-31\frac{1}{2}$
81,29	2	2	696,56	$^4\overline{F}_5-q_{2,3}$	52,84	2	1	315,44	$^4F_2-^2D_3^3$
80,67	1	1	704,03	$^2F_3-42_4$	51,04	0		339,19	$^2\overline{D}_2^1-53_2$
78,66	4	3	728,25	$^2\overline{D}_3-^4D_2^1$	43,47	0	1	439,43	$^4P_2-50_1$
74,01	2	1	784,42	$^2P_2-50_1$	40,55	2	1	478,24	$^2\overline{D}_3-^2D_3^3$
68,29	2	1	853,78	$^2D_3-r_{2,3}$	40,20	2	1	482,91	$^4F_4-24$
65,65	2	1	885,99	$^2F_4-^2\overline{F}_3^1$	38,72		1	502,88	$^4D_2-r_{2,3}$
62,95	6	4	918,88	$^2\overline{D}_2-^2\overline{F}_3^1$	38,26	2	1	508,75	$^4F_2-34_3$
60,78	4	3	945,37	$^2\overline{D}_2-38_2$	36,76	3	2	528,75	$^4F_3-30_3$
60,66	3		946,71	$^2\overline{D}_2-39_1$	28,93	6	3	633,52	$^4F_3-^2\overline{P}_2^2$
56,15		2	35 002,00	$^4F_2-^4D_1^1$	26,83	0		661,73	$^4F_2-35$
36,69	4	2	242,04	$^2\overline{D}_2-40_2$	20,52	3	2	746,73	$^2P_1-53_2$
35,56	1	1	256,08	$^2F_3-^2\overline{F}_4^2$	18,55	2	2	773,50	$^2\overline{D}_2-^2\overline{P}_2^3$
34,12	4	2	273,99	$^4P_1-49_2$	17,51	3	2	787,56	$^4F_5-^4D_4^1$
33,87	1		277,10	$^2\overline{D}_3^1-52$	16,81	2	2	796,90	$^2F_3-46_4$
32,78	2	1	290,67	$^4D_1-p_2$	15,05	2	1	820,88	$^4F_4^1-54$
29,31	2	2	333,94	$^4F_5-^4\overline{P}_3$	14,78	0		824,54	$^2\overline{D}_3-35$
				oder	14,40	4	2	829,70	$^2F_3-47$
				$^4F_2-29_1$	09,51	3	1	896,14	$^4F_3-31\frac{1}{2}$
28,15	0		348,43	$^4G_5-\pi_4$	07,22	2	2	927,35	$^4F_3-32$
27,32	4	2	358,80	$^2\overline{D}_3-27_2$	03,72	6	3	975,14	$^2\overline{D}_3-^2\overline{F}_4^1$
26,69	4	3	366,68	$^4P_3-46_4$	02,24	2	1	995,38	$^2F_3-48_3$
23,39	3	1	408,01	$^2\overline{D}_3-28_3$?	2694,31	4	3	37 104,37	$^4F_2-^2\overline{F}_3^1$
22,87	2	1	414,53	$^4F_3-24$?	92,36	2		131,10	$^4F_2-38_2$
21,51	1		431,59	$^4D_1-q_2$	92,29	2		132,07	$^4F_2-39_1$
20,84	3	2	440,12	$^4F_3-^4D_2^1$	88,07	2	1	190,34	$^4F_3-^2D_3^3$
19,63	3	2	455,20	$^4F_4-^4D_3^1$	87,31	2	1	200,86	$^2\overline{D}_3^1-53_2$
16,87	1		489,94	$^4F_3^1-54$	85,45	0		226,61	$^2\overline{D}_2^1-54$
10,89	3	1	565,54	$^4P_3-48_3$	82,52	2	1	267,26	$^2\overline{D}_3-^2\overline{F}_3^1$
07,16	2	1	612,78	$^4F_3-^2\overline{P}_2$	81,77	3	2	277,69	$^4F_4^1-55$
05,80	2	1	630,05	$^2F_3-44_3$	80,62	4	2	293,81	$^2\overline{D}_3-38_2$

$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	Ex	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung
2676,47	2	1	37 351,49	$^2F_4-42\frac{1}{2}$	2541,01	2	2	39 342,66	$^4F_5^1-55$
76,10	4	2	356,78	$^2\overline{F}_4-{}^2\overline{F}_4^2$	31,28	0		493,85	$^4F_5-31\frac{1}{2}$
74,19	2	1	383,46	$^4F_3-34_3$	26,00	1	1+	576,37	$^4P_3-52$
71,04	4	2	427,39	$^4F_2-40_2$	15,74	2	2	737,73	$^2\overline{D}_3-{}^2\overline{F}_4^2$
67,35	0		479,29	$^2\overline{G}_4-56$	09,70	2	2	833,49	$^4F_3-{}^2\overline{P}_2^3$
67,22	0		481,12	$^4F_3^1-56$	05,67	2	1	897,54	$^4F_3-42_4$
63,29	0		536,41	$^4F_3-35$	02,46	2	2	948,71	$^4F_3-44_3$
59,47	2		590,31	$^2\overline{D}_3-40_2$	2492,31	2	2	40 111,34	$^2\overline{D}_3-44_3$
59,00	2	2	596,96	$^4F_4-30_3$	83,33	2 *u*	2	256,35	$^4F_2-44_2^1$
55,90	2	1	640,82	$^4P_2-51$	81,60	0		284,57	$^4F_5-{}^2\overline{F}_4^1$
52,65	5	3	687,07	$^4F_3-{}^2\overline{F}_4^1$	74,03	0	1	407,64	$^4P_2-53_2$
49,59	1	1	730,59	$^2F_4-44_3$	71,47	2	1	449,31	$^4F_3-{}^2\overline{F}_4^2$
47,28	4	2	763,49	$^2\overline{D}_2-44_3$	70,40	2	1	466,99	$^2\overline{D}_3-45_3$
33,27	2	2	964,20	$^4F_4-31\frac{1}{2}$	48,84	2	2	823,32	$^4F_3-44_3$
30,41	2	3	38 005,62	$^4F_3-38_2$	45,63	2	2	876,89	$^4F_5^1-56$
29,90	2	1	012,83	$^4F_5-24$	44,26	4 *u*	3	899,80	$^4F_5-40_2?$
25,87	3	3	071,30	$^2\overline{D}_2-44_2^1$	40,35	2	2	965,31	$^4F_4-42_4$
24,86	0	1	085,95	$^2F_4-45_3$	32,67	1	1	41 094,69	$^2\overline{D}_2-50_1$
24,73	0		087,83	$^2\overline{D}_3^1-54$	29,53	2	2	147,70	$^4F_2-47$
22,56	4	3	119,20	$^2\overline{D}_2-45_3$	27,70	2	1	178,87	$^4F_3-45_3$
13,05	0	1	258,03	$^4F_4-{}^2D_3^3$	20,87	0		295,01	$^4P_2-54$
10,06	0		301,85	$^4F_3-40_2$	10,27	0	1	476,57	$^2\overline{D}_3-48_3$
2597,67	2	1	484,33	$^4P_2-52$	07,89	2	1	517,37	$^4F_4-{}^2\overline{F}_4^2$
97,38	0		488,63	$^2F_3-49_2$	2386,40	0		891,14	$^4F_4-44_3$
81,01	2	1	732,97	$^4P_3-51$	78,94		1	42 022,63	$^4F_3-47$
79,56	0	1	754,73	$^4F_4-{}^2\overline{F}_4^1$	69,58	2	1	188,75	$^4F_3-48_3$
75,76		2	811,89	$^4F_4^1-56$	58,47		1	387,43	$^4P_3-54$
73,48	2	1+	846,11	$^4F_3-40_2^1$	52,47		1	495,51	$^4F_5-42_4$
70,12	2	2	897,04	$^2F_4-46_4$	33,30		1	844,72	$^4P_3-55$
66,05	2	2	958,72	$^4F_2-{}^2\overline{P}_2^3$	28,66	2	2	930,06	$^2F_3-53_2$
65,80	2	2	962,51	$^2\overline{D}_2-47$	26,48		1	970,09	$^2\overline{D}_3-49_2$
60,23	2	1	39 047,25	$^4F_4-{}^2\overline{F}_3^1$	21,74		1	43 057,97	$^4F_4-46_4$
55,36	4	3	121,79	$^2\overline{D}_3-{}^2\overline{P}_2^3$	19,10	2	1	106,97	$^2F_4-52$
54,92	0	1	128,37	$^2\overline{D}_2-48_3$	09,82		1	280,31	$^4F_2-50_1$
51,19	2	1	185,57	$^2\overline{D}_3-42_4$	2288,53		1	682,42	$^4F_3-49_2$

Tabelle 6. Tabelle der gedeuteten Linien des Rh-Spektrums.

Im Rh-Bogen sind etwa 1600 Bogen- und Funkenlinien gemessen. Davon sind etwa 1000 Linien als Kombinationen zwischen 136 Termen erkannt und gedeutet. Damit ist der erste Schritt zur Entwirrung dieses Spektrums getan. In Tabelle 6 sind die geordneten Linien versammelt und ihre quantentheoretischen Deutungen angegeben. Große Buchstaben

Nachtrag.

$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	M	Ex	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung	$\lambda_{int, Luft}$	Intensität K	M	Ex	$\nu_{int, vac}$	Bezeichnung
5313,27		1		18 815,16	$^4\overline{F}_3-k_2$	7375,56			5	13 554,56	$^2\overline{D}_3^1-{}^4D_4$
4646,99		2		21 430,31	$^4D_3-k_2$	6319,51			9	15 819,69	$^4F_5^1-{}^4G_5$
5479,81		2		18 243,75	$^2D_3-k_2$	7824,91			10	12 776,19	$^4G_6-{}^4F_5^2$
6837,80		2		14 620,56	$^4\overline{P}_1-k_2$	6178,85			0	16 179,76	$^2G_5-{}^4H_6$
7513,97		3		13 304,88	$^4D_3^1-k_2$	5349,30	2		7	18 698,86	$^4G_6-{}^4H_6$
7736,91		1		12 921,50	$23\frac{1}{2}_1-k_2$	5444,29	2 *u*		7	18 362,77	$^4\overline{F}_5-{}^4H_6$
8159,88		0		12 251,72	$^4D_2^1-k_2$	5193,13	7		30	19 250,87	$^4G_5-{}^4H_6$
5223,61		1		19 138,54	$^4D_1-{}^4\overline{G}_4$	5175,96	6		12	19 314,71	$^4G_5-{}^4F_5^3$
4154,44	2			24 064,49	$^4F_5^1-{}^4D_4^1$	5331,06	2		6	18 752,79	$^4G_6-{}^4F_5^3$
3381,44	4			29 564,72	$^4F_3^1-48\frac{1}{2}_3$	5425,44	4 *u*		10	18 426,59	$^4\overline{F}_5-{}^4F_5^3$
3235,78	2			30 895,57	$^4F_4^1-48\frac{1}{2}_3$	5556,77	3		4	17 991,09	$^4\overline{F}_4-{}^4F_5$
3108,22	2			32 162,82	$^2\overline{D}_3^1-48\frac{1}{2}_3$	4794,18	0		2	20 852,79	$^4D_4-{}^4\overline{G}_5$
2826,42	4	3		35 370,05	$^4P_2-48\frac{1}{2}_3$	5157,09	2		8	19 385,40	$^4G_5-{}^4\overline{G}_5$
2741,74			2	36 462,28	$^4P_3-48\frac{1}{2}_3$	5311,05			2	18 823,46	$^4G_6-{}^4\overline{G}_5$
2638,28	0			37 892,13	$^2F_3-48\frac{1}{2}_3$	5404,69	4 *u*		15	18 497,31	$^4\overline{F}_5-{}^4\overline{G}_5$
2709,51	3			36 896,14	$^4F_3-31\frac{1}{2}_2$	5535,02	5 *u*		15	18 061,79	$^4\overline{F}_4-{}^4\overline{G}_5$
2322,59			1	43 041,85	$^4F_5-48\frac{1}{2}_2$	5941,48	1		6	16 826,18	$^4G_4-{}^4\overline{G}_5$
2760,44	2			36 215,48	$^2\overline{D}_3-32$	6278,08			3	15 924,04	$^2\overline{F}_4-{}^4\overline{G}_5$
2311,05			1	43 256,90	$^4F_4-48_3$	6716,69			1	14 884,18	$^2G_4-{}^4\overline{G}_5$
7453,45		0		13 412,92	$^2\overline{G}_5-{}^4\overline{F}_5$	5424,05			18	18 431,31	$^4\overline{F}_5-{}^4\overline{G}_6$
2984,49	0			33 497,02	$^4\overline{F}_3-\tau_{2,3}$	5329,74	4		15	18 757,43	$^4G_6-{}^4\overline{G}_6$
5295,06		2 *H*		18 880,28	$^2P_2^2-\gamma_3$	5174,71	0		2	19 319,37	$^4G_5-{}^4\overline{G}_6$
4537,68		1 *h*		22 031,52	$^2D_2-y_3$	5354,38			50	15 671,10	$^4G_6-{}^4H_7$
6102,70		10		16 381,66	$^4F_5^1-{}^4G_6$	4616,28			1	21 656,41	$^4G_5-{}^2H_6$
7639,20		1		13 086,78	$^2\overline{G}_5-{}^4G_6$	4739,22			3	21 094,64	$^4G_6-{}^2H_6$
3434,90	10 *r*	200 *R*		29 104,63	$^4F_5-{}^4G_6$	5379,08			30	18 585,38	$^2G_5-{}^2H_6$
6965,65		10		14 352,20	$^4F_5^1-{}^4D_4$						

sind Russellsche Termsymbole, kleine Buchstaben und Zahlen willkürliche Niveaubezeichnungen. Indizes sind innere Quantenzahlen *J*.

Herren Prof. T. Lyman und Prof. F. A. Saunders vom Jefferson Physical Laboratory der Harvard-Universität in Cambridge (Mass.) und Herren Prof. R. A. Millikan und Prof. J. S. Bowen vom Norman Bridge Laboratory des California Institute of Technology in Pasadena (Kal.) bin ich für gastfreundliche Aufnahme in ihre Institute und die Überlassung aller wünschbaren Arbeitsmittel zu großem Dank verpflichtet. — Dem International Education Board schulde ich besonderen Dank für die Gewährung eines Stipendiums.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand.

Von **R. O. Herzog** und **W. Jancke** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1927.)

Der Vergleich führt zu folgenden Regeln: Ein starker amorpher Ring liegt in der Nähe entweder einer besonders starken oder mehrerer starker Kristallinterferenzen. Liegen die amorphen Ringe in der Nähe des Durchstoßpunktes, so sind sie gegen die Kristallinterferenz nach außen verschoben, liegen sie mehr an der Peripherie, so sind sie gegen die Kristallinterferenz nach innen zu gerückt.

Im folgenden werden Debye-Scherrer-Aufnahmen einiger organischer Kristalle mit den Röntgenogrammen ihrer Schmelzen[1] verglichen. Sämtliche Substanzen wurden in gleicher Entfernung (Plattenabstand etwa 6 cm) mit Kupferstrahlung belichtet. Die Schmelzen waren in sehr dünnwandigen Glasröhrchen eingeschlossen, sie wurden etwa 5 bis 10° oberhalb des Schmelzpunktes mit Hilfe eines kleinen elektrisch geheizten Öfchens erwärmt. Der Einfluß höherer Erhitzung wird noch geprüft.

In der nachstehenden Tabelle sind im allgemeinen nur die intensiveren Kristallinterferenzen (in der oberen Horizontalreihe) eingetragen. In der zweiten Reihe sind die beiden Grenzen der Flüssigkeitsringe immer durch einen Strich verbunden. Da, wo die eine Grenze mit x bezeichnet ist, fließt sie mit der Streustrahlung um den Primärfleck (trotz Ausblendung) zusammen.

---

[1] Bei Lösungen finden sich verschiedene Fälle. Abweichungen von Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure-Lösungen in Pentan gegen die reinen Schmelzen sind gering. Dagegen liefert flüssige Essigsäure für sich allein zwei amorphe Ringe, ein äquimolekulares Gemisch mit Benzol aber nur einen Ring, der nahezu mit dem Benzolring übereinstimmt. Zelluloid, eine Auflösung von Campher in Nitrozellulose zeigt, wie Herr Ueda in unserem Laboratorium fand, einen amorphen Ring, der sich gemäß der ersten in dieser Mitteilung angegebenen Regel — Beziehung auf die Lage intensiver Kristallinterferenzen — auf den Campher zurückführen läßt.

Tabelle der Interferenzlagen. (ϑ-Werte, Kupferstrahlung.)

s. = schwach; s. m. = schwach bis mittel; m. = mittel; m. st. = mittel bis stark; st. = stark; s. st. sehr stark.

Naphthalin	fest	s. st. 12,4	s. st. 19,9	s. m. 22,1	s. 24,3	s. st. 26,6	s. 33,1	m. 37,6
	flüssig	s. st. 14,7—18,1		m. st. 18,1—26,9				
Diphenyl	fest	st. 9,3	s. m. 17,2	s. st. 19,1	st. 21,1	m. st. 23,2	st. 28,2	m. 37,8
	flüssig		st. 17,0—21,1				s. 25,8—28,4	
Triphenylmethan	fest	s. m. 11,7	m. st. 15,0	m. 18,1	s. st. 19,7	s. 22,4	s. 24,2	m. 26,4	s. 28,5
	flüssig	s. 10,5—13,3		st. 17,1—21,4		s. s. 21,4—27,7		
Resorcin	fest	s. 10,7	s. st. 19,9	m. 25,8	m. 27,5	s. 36,6		
	flüssig		s. st. 16,6—20,4	s. 20,4—28,4				
Brenzcatechin	fest	st. 10,2	s. m. 16,9	st. 18,9	st. 23,6	m. 30,7		
	flüssig	m. x—10,7		st. 15,7—20,3	s. m. 20,3—26,7			
Thymol	fest	s. st. 7,8	s. m. 12,0	st. 16,7	st. 18,8	m. 20,6	m. 25,7	s. 31,8
	flüssig	m. 7,5—10,2		st. 15,1—20,5			s. 20,5—27,7	
Benzoesäure	fest	s. st. 8,1	s. st. 17,3	s. 19,2	s. 21,6	st. 23,9	st. 25,8	m. st. 27,8	m. 30,3
	flüssig		st. 14,8—20,3			m. 20,3—26,2		
Salicylsäure	fest	s. st. 11,0	s. 15,5	st. 17,4	s. 19,8	s. 23,1	s. st. 25,5	s. 28,8
	flüssig		st. 13,0—16,7				m. st. 23,4—26,4	
Piperonal	fest	s. 12,2	m. 13,8	m. 15,5	st. 17,5	st. 20,8	st. 24,6	s. st. 27,7	s. 30,4
	flüssig			s. m. 10,9—20,4			m. 20,4—27,6	
Vanillin	fest	s. st. 13,2	m. 17,5	s. 22,0	s. 24,0	s. st. 26,7	s. 29,2	s. 31,5
	flüssig	st. 12,0—16,1			st. 22,3—25,6			
Cumarin	fest	s. 11,3	st. 16,1	m. st. 20.1	m. 22,7	m. 25,3	st. 27,6	s. m. 29,9
	flüssig		m. st. 12,7—16,2		s. 22,0	m. 22,0—25,5		

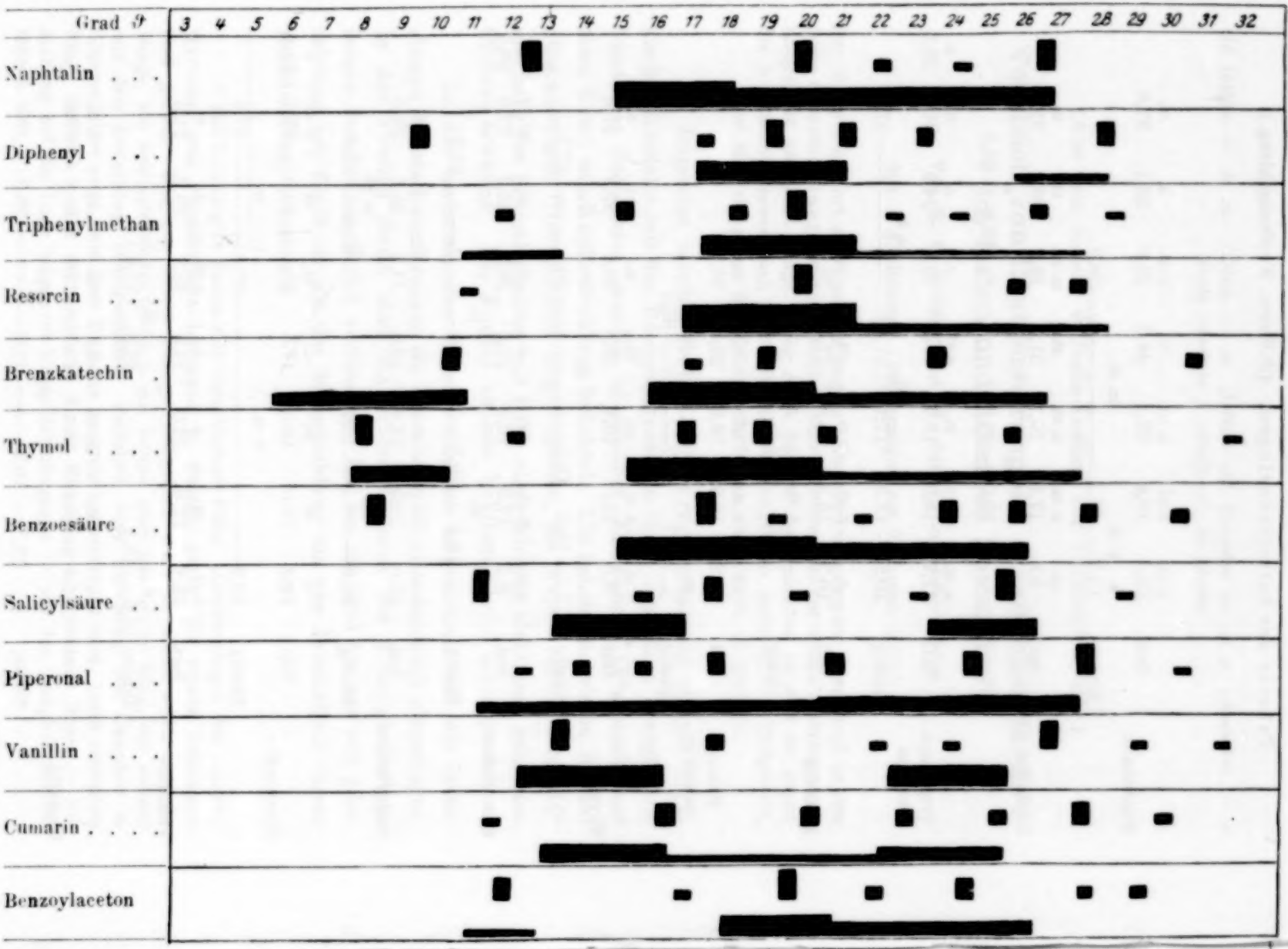

Grad 9
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32
Naphtalin . . .
Diphenyl . . .
Triphenylmethan
Resorcin . . .
Brenzkatechin .
Thymol . . . .
Benzoesäure . .
Salicylsäure . .
Piperonal . . .
Vanillin . . . .
Cumarin . . . .
Benzoylaceton
Toluidin (para)

Fig. 1. Verteilungstafel.

Benzoyl-aceton	fest	st. 11,6	s. m. 16,6	s. st. 19,5	m. 21,9	st. 24,4	m. 27,7	m. 29,2
	flüssig	s. 10,6—12,6		st. 17,7—20,8		m. —26,3		
Toluidin (para)	fest	s. 7,6	st. 15,3	st. 18,2	s. 20,5	s. 22,9	st. 25,0	s. 27,4 m. st. 29,2
	flüssig			st. 15,5—19,4		s. m. —26,7		
Formanilid	fest	s. 12,5	m. 17,0	m. 19,4	s. st. 24,2	m. 29,1		
	flüssig			st. 15,3—24,1				
Chlornitrobenzol (ortho)	fest	m. 13,0	m. 14,6	m. 24,0	st. 25,5	st. 26,7	m. st. 28,8	
	flüssig	st. x—15,7		23,2	st. —27,6			
Chlornitrobenzol (meta)	fest	m. 15,5	m. 17,2	st. 23,5	s. st. 25,8	m. 28,3	st. 31,0	
	flüssig	m. x—14,3		21,6	m. —25,0			
Menthol	fest	st. 8,2	m. 15,2	s. st. 17,3	st. 19,9	m. 22,0	s. 26,4	
	flüssig	st. 7,5—9,2		14,2	st. —20,2			
Eisessig	fest	st. 13,3	st. 20,5	s. st. 26,8	m. 30,5	m. 33,8		
	flüssig	m. 11,0—15,5		s. st. 19,4—24,2				
Laurinsäure	fest	s. st. 3,4	s. 6,0	m. 9,7	s. 16,2	m. 19,5	s. st. 21,5	m. 23,5
	flüssig					s. st. 17,3—21,5		
Palmitinsäure	fest	s. st. 3,1	m. 7,6	m. 12,4	m. st. 19,5	s. st. 21,6	st. 24,2	
	flüssig				s. st. 17,1—21,1			
Tripalmitin	fest	s. 17,1	s. st. 19,9	s. st. 23,7	s. 35,3			
	flüssig		s. st. 16,9—21,8					
Myristinsäure	fest	s. st. 3,3	m. 8,4	s. 14,1	m. st. 19,5	s. st. 21,5	st. 24,0	
	flüssig				s. st. 17,2—21,2			
Bernsteinsäureanhydrid	fest	m. 14,7	s. m. 18,1	m. 20,0	st. 22,2	m. st. 31,0	s. m. 34,3	
	flüssig		st. 17,2—21,1		m. —29,8			
Paraldehyd	fest	s. st. 12,4	st. 17,6 : 17,9	s. 12,7	s. st. 22,9	st. 26,5		
	flüssig	s. st. 12,2—15,9		m —21,9	st.	25,8		

Übersichtlicher stellt sich das Ergebnis in der beigefügten Verteilungstafel (Fig. 1) dar. Die Kristallinterferenzen sind dunkelgrau eingetragen, die Höhe gibt ein Maß für die Intensität. Die Flüssigkeitsinterferenzen sind in etwas hellerem Grau wiedergegeben, auch hier ist die Höhe ein relativer Maßstab für die Intensitäten. Viel sinnfälliger ist das Ergebnis freilich beim Vergleich der Platten.

Die amorphen Ringe liegen bei den untersuchten Stoffen durchschnittlich zwischen 12 bis 28° (ϑ-Wert); der Spielraum ist also nicht sehr groß. Amorphe Ringe ganz nahe dem Durchstoßpunkt, etwa bei 3°, die gelegentlich z. B. bei Laurinsäure in großer Entfernung (15 cm) gesucht wurden, konnten nicht gefunden werden [1].

Wie die Verteilungstafel deutlich erkennen läßt, liegen in der Nähe der starken Flüssigkeitsringe immer entweder eine besonders starke oder mehrere intensive Kristallinterferenzen (aber nicht immer umgekehrt). Besonders augenscheinlich wird das Verhältnis, wenn das Röntgenogramm des Kristalls nur zwei, voneinander weit entfernte, sehr starke Interferenzen zeigt (Vanillin). Liegen die starken Kristallinterferenzen dicht beisammen, so fließen sie gewissermaßen in der Schmelze zu einem amorphen Ring zusammen (Tripalmitin). Bei einer ständigen Folge wenig weit voneinander entfernter, stärkerer Kristallinterferenzen tritt in der Schmelze ein sehr breiter, nicht oder nur wenig differenzierter Ring auf (Piperonal). Wenn auch die große Zahl der Kristallinterferenzen eine willkürliche Zuordnung als möglich erscheinen lassen würde, spricht doch die angetroffene Regelmäßigkeit dieser Beziehung für einen inneren Zusammenhang.

Liegen amorphe Ringe in der Nähe des Durchstoßpunktes, so sind sie gegen die Kristallinterferenzen nach außen, liegen sie an der Peripherie, relativ nach innen verschoben.

Der Sinn dieser Regeln erscheint vorerst um so weniger leicht verständlich, als bekanntlich gerade in der Nähe des Schmelzpunktes bei organischen Verbindungen eine Reihe von Modifikationen zu liegen pflegt.

Zum Zwecke statistischer Behandlung werden die Versuche fortgesetzt.

---

[1] Vgl. Zernike und Prins, ZS. f. Phys. **41**, 184, 1927.

Untersuchungen über die Rekristallisation bei Silber und Kupfer[1].

Von **H. Widmann** in Stuttgart.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1927.)

Bestimmung der Kristallitlagerung bei der Glühbehandlung stark gewalzter Silber- und Kupferbleche und deren Einfluß auf die technologischen Eigenschaften und die Korngröße des Materials. Starker Einfluß geringster Verunreinigungen auf die Rekristallisationsgrenztemperatur.

Bei der Röntgenuntersuchung von stark gewalzten Blechen kubisch kristallisierender Metalle wurde von Mark und Weissenberg[2] bzw. von Uspenski-Konobejewski[3] eine gerichtete Anordnung der Kristallite festgestellt, welche dadurch charakterisiert ist, daß sich eine bestimmte kristallographische Ebene parallel zur Walzebene und eine bestimmte kristallographische Richtung parallel zur Walzrichtung einstellt. Bei den flächenzentriert kubischen Metallen (Gold, Platin, Silber, Kupfer) ist dies eine (011)-Ebene bzw. eine [112]-Richtung. Von R. Glocker[4] wurde an Silberblechen gezeigt, daß der Übergang aus dieser Walzlage der Kristallite bei der Glühbehandlung nicht unmittelbar in die regellose Orientierung vor sich geht, sondern daß, als ein bei niederen Rekristallisationstemperaturen sehr beständiges Übergangsstadium, eine neue kristallographisch ausgezeichnete Lage, die „Rekristallisationslage" auftritt, bei der eine [112]-Richtung in der Walzrichtung und eine (113)-Ebene in der Walzebene liegt. Erst aus dieser Rekristallisationslage heraus gehen die Kristallite bei höheren Glühgraden in die völlige Entorientierung über.

Der Einfluß der Änderung der Kristallitlage bei der Rekristallisation auf die technologischen Eigenschaften des Metalles (Festigkeit, Dehnung, Korngröße) wurde von Glocker, Kaupp und Widmann[5] an stark gewalzten Silberblechen näher untersucht und dabei festgestellt, daß den drei deutlich unterscheidbaren Abschnitten des Verhaltens der Festigkeit und Dehnung, nämlich

1. Walzzustand (hartes Blech, größte Festigkeit, ohne nachweisbare Dehnung),

---

[1] Gekürzter Auszug aus der Stuttgarter Dissertation 1927.
[2] ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923; **16**, 314, 1923.
[3] Ebenda **16**, 215, 1923.
[4] Ebenda **31**, 410, 1925.
[5] ZS. f. Metallk. **17**, 354, 1925.

2. weiches Blech (Maximalwert der Dehnung, Festigkeit gegenüber Zustand 1. auf etwa die Hälfte vermindert),
3. überhitztes Blech (gleichzeitige Abnahme von Festigkeit und Dehnung),

drei ebenso scharf begrenzte Zustände in bezug auf die Kristallitlagerung entsprechen:

1. gerichtete Lage im Walzblech („Walzlage"),
2. neue gerichtete Lage im rekristallisierten Blech („Rekristallisationslage") bei niederen und mittleren Glühtemperaturen,
3. regellose Orientierung bei hohen Glühtemperaturen.

Die vorliegende Arbeit umfaßt Untersuchungen über den Gültigkeitsbereich der früher bei der Rekristallisation von Silberblechen gefundenen Beziehungen zwischen Festigkeit und Dehnung einerseits, Korngröße und Kristallitlagerung andererseits. Insbesondere erschien es wichtig, den Einfluß folgender Faktoren auf den Ablauf des Rekristallisationsvorganges im einzelnen zu verfolgen:

1. der Größe des Walzgrades,
2. der Vornahme von Zwischenglühungen beim Walzprozeß,
3. der Verunreinigungen des Materials,
4. einer der Kaltbearbeitung vorangehenden Warmbearbeitung.

Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf ein zweites Metall von flächenzentriert kubischem Gittertypus, nämlich das Kupfer, führte zu dem überraschenden Resultat, daß im Gegensatz zu der Walzlage, die eine reine Funktion des Gittertypus ist, die Rekristallisationslage von Element zu Element verschieden sein kann. Die Beziehungen zwischen der Kristallitlage und der Festigkeit und Dehnung sind in großen Zügen dieselben wie bei Silber.

1. Versuchsbedingungen.

Die Silber- und Kupfergußstücke zu den verschiedenen Versuchen wurden in einem Tammann-Ofen hergestellt. Den Kupferschmelzen, die zur Untersuchung des Einflusses der Verunreinigungen dienten, wurden jeweils etwa 2 g fein gepulverter Holzkohle beigegeben und erst nach Austreibung des Kupferoxyduls, das etwa 0,4 % betrug, die Zusätze beigemischt. Zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen kleinen Körnung wurden die Güsse an der Luft außerhalb des Ofens rasch abgekühlt[1].

[1] Für die zur Durchführung der Versuche zur Verfügung gestellten Silber- und Kupfermengen sowie für die Herstellung der Analysen sei der Fa. Gebr. Fessler in Pforzheim, der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Pforzheim, der Robert Bosch A.-G. Stuttgart, Herrn Dr. Köster und Herrn Dr. Masing verbindlichster Dank ausgesprochen.

Der Walzprozeß der Gußstücke wurde auf einem elektrisch angetriebenen Kaltwalzwerk stets in derselben Weise so durchgeführt, daß die Dickenabnahme des Bleches pro Stich bei allen Versuchen $^1/_5$ betrug. Nach früheren Mitteilungen[1] mußte diesem Umstand Rechnung getragen werden wegen der Verschiebung der unteren Grenze der Rekristallisation. Bleche mit Spannungen zeigten starke örtliche Unterschiede in der Lage der Rekristallisationstemperatur und mußten verworfen werden.

Die Glühbehandlung der Silberbleche im Temperaturgebiet von 0 bis 900° C wurde in kleinen Heraeus-Tiegelöfen vorgenommen, die der Kupferbleche im Temperaturbereich von 0 bis 1000° C erfolgte in einem besonders gebauten Vakuumofen (Fig. 1). Dabei diente als Glühofen ein großer Silitstabofen mit sechs Heizstäben und von 45 cm Glühlänge. In diesen Ofen war ein 70 cm langes einseitig zugeschmolzenes Rohr (Masse

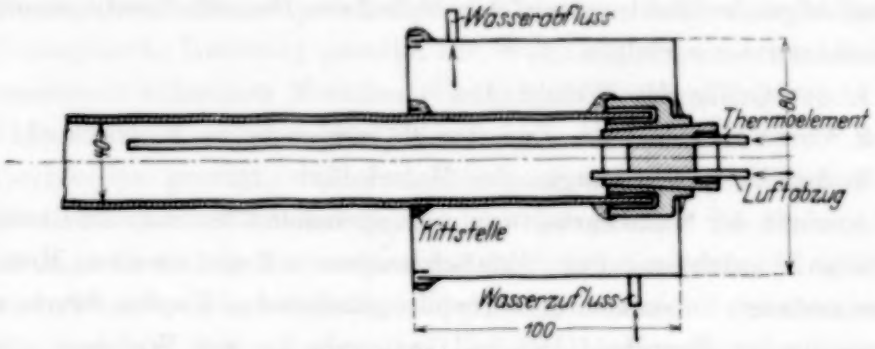


Fig. 1. Vakuumofen.

H 66) der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin hineingeschoben, welches mittels eines konischen Metallschliffes abgedichtet wurde. Das Absaugen der Luft auf $^1/_{10}$ mm Quecksilbersäule besorgte eine Leyboldsche Kapselpumpe. Luftabsaugrohr und Quarzrohr zur Einführung des Thermoelementes in Ofenmitte gingen durch den Konus des Metallschliffes hindurch. Der Schliff, sowie etwa 15 cm vom Anfang des Porzellanrohres erhielten einen Wasserkühlmantel, um den vorderen Teil des Ofens stets kalt zu halten. In diesen kalten Teil des Ofens wurden die Proben eingesetzt und das Rohr evakuiert. Nach erreichter konstanter Temperatur wurden die in ein Schiffchen aus Hartporzellan eingebetteten Bleche durch Kippen des Ofens in die Mitte hineingebracht, bis zu einem inneren Anschlag. Nach beendeter Glühung wurden die Proben wieder in den kalten Teil des Ofens herausgekippt und dort im Vakuum abgekühlt.

[1] R. Glocker ZS. f. Phys. **31**, 406, 1925.

Zur Aufnahme der Röntgenbilder wurden zwei selbstgebaute Apparaturen (Fig. 2) verwendet. Die Röhre war in der Mitte des Aufnahmetisches starr angeordnet, und zwar so, daß die Antikathodenfläche in einer horizontalen Ebene lag. Zu beiden Seiten der Röhre nahmen zwei um eine horizontale Achse aufklappbare Bodenflächen die Doppelapparaturen auf. Dadurch war es möglich, an einem Transverter bei etwa 60 kV und 8 mA in 7 bis 10 Stunden dauernd vier Aufnahmen gleichzeitig zu exponieren. Als Strahlungsquelle diente eine technische Elektronenröhre (Mediaröhre) mit Silberantikathode unter Vorschaltung eines Palladiumfilters von 0,05 mm Dicke.

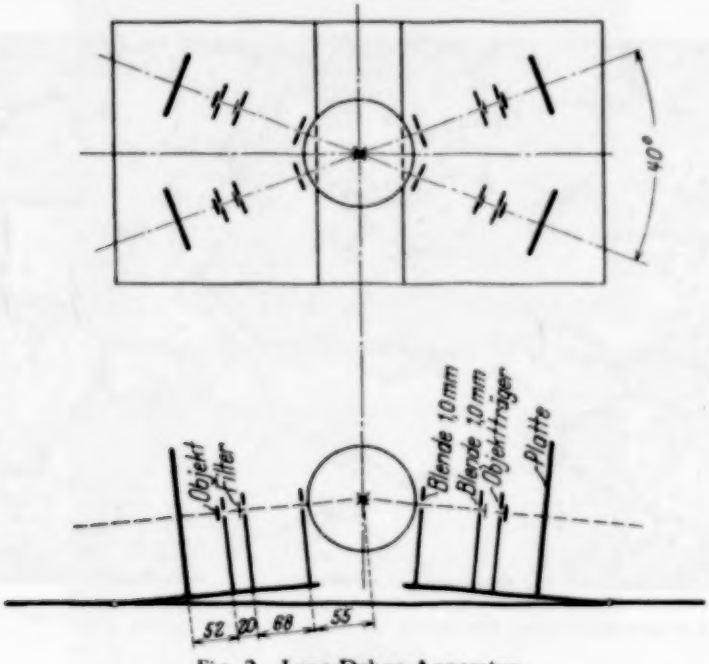


Fig. 2. Laue-Debye-Apparatur.

Die Prüfung der Festigkeit und Dehnung erfolgte auf einer 1,5-t-Zerreißmaschine, deren Kraftbereich durch Aufsetzen eines Ausgleichgewichtes von 0 bis 150 kg reichte. Um das seitliche Einreißen der $^1/_{10}$ mm dünnen Versuchsbleche[1] sowie das Abreißen an den Einspannenden und das Fortgleiten aus den Einspannklötzen zu vermeiden, wurden geschliffene Einspannkeile hergestellt. Diese hatten auf der Innenseite nur die ganz schwache Riffelung eines leichten Hobelstriches. Mit zwei Schrauben wurden dann die durch Papierklebstreifen geschützten Proben unter Benutzung einer Richtplatte in den Einspannkeilen festgeklemmt.

[1] Mit Rücksicht auf die direkte Durchstrahlung bei der Röntgenaufnahme mußte die Dicke der Silberbleche auf $^1/_{10}$ mm festgesetzt werden.

Die Probestäbe wurden in Walzrichtung aus den Bändern herausgeschnitten und in einer gehärteten Stahlschablone auf eine Bandbreite von etwa 9,65 mm parallel gefeilt. Zur Bestimmung der Dehnungswerte wurden alle Stäbe verwendet, deren Riß innerhalb der Meßlänge von 30 mm erfolgte. Durch Verlegen der Rißstelle in bekannter Weise nach der Stabmitte konnten auch nicht in der Mitte gerissene Stäbe zur Dehnungsbeurteilung herangezogen werden.

Über die teilweise recht schwierige Ätzung der Silberschliffe ist an anderer Stelle[1] bereits eingehend berichtet worden. Es soll hier nur erwähnt werden, daß sich wieder für die Ätzung der Silberbleche die

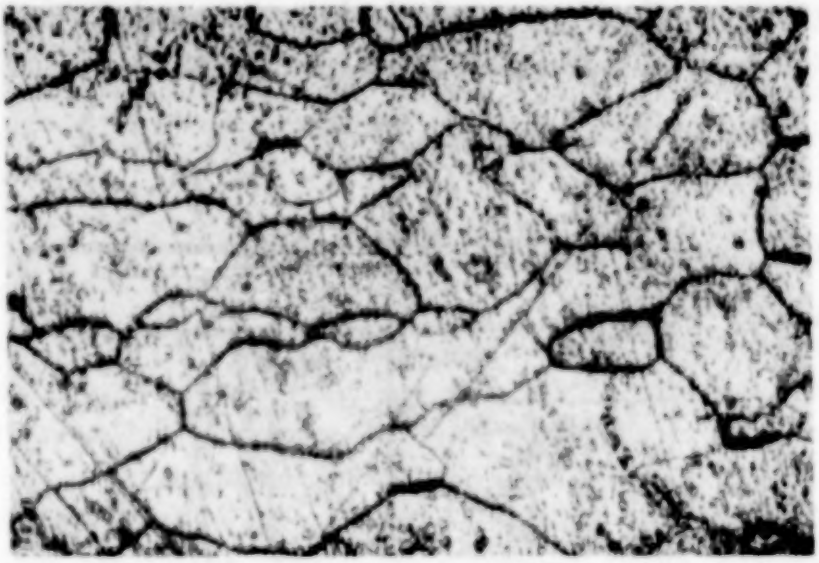


Fig. 3. Korngrenzenätzung des warm vorbehandelten Kupfers. $T = 1000°$ C, $V = 200$.

Mischung von 50 % Ammoniak (spez. Gew. 0,91) und 50 % Wasserstoffsuperoxyd (3 %ig) am besten bewährt hat, in welcher die Schliffe in einer Vertikalebene hin und her bewegt wurden. Die Kupferschliffe wurden im allgemeinen mit einer 5- bis 20 %igen Ammoniumpersulfatlösung geätzt, jedoch versagte diese Ätzung ebenso wie alle anderen üblichen Kupferätzmittel bei solchen Kupferblechen, die mit gerichteter Kristallitlage rekristallisiert waren. Es traten sofort Ätzgruben auf, ohne daß die Korngrenzen sichtbar wurden. Eine gute Korngrenzenätzung (Fig. 3) konnte man dagegen durch Ätzung mit Ammoniak (spez. Gew. 0,91) unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd erreichen.

[1] R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, ZS. f. Metallk. **17**, 353, 1927.

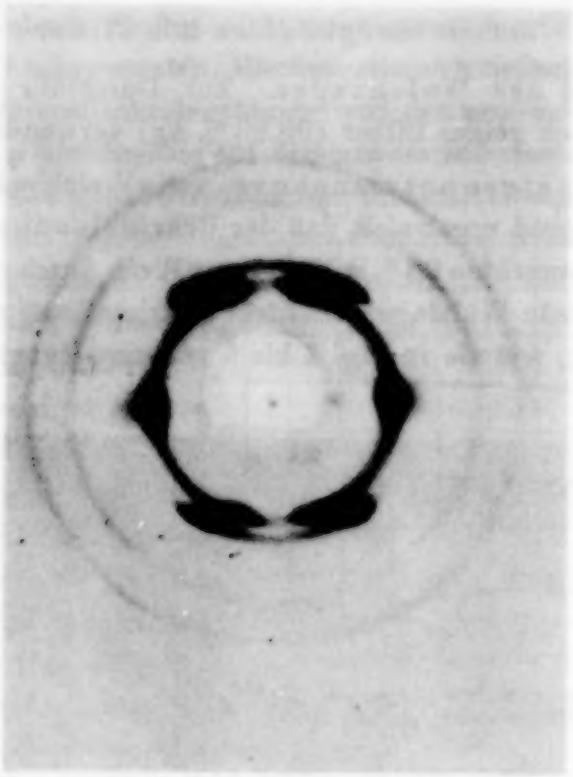


Fig. 4. Typisches Silberwalzbild.

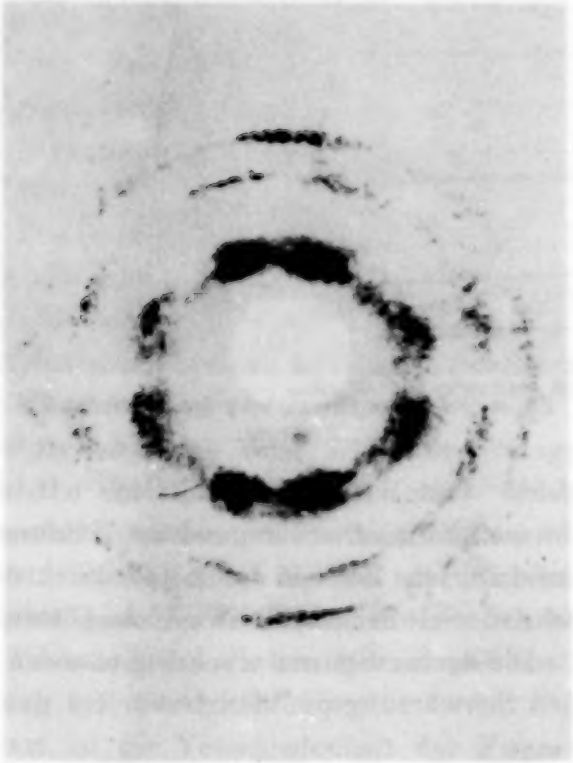


Fig. 5. Ausgeprägte Rekristallisationslage des Silberwalzbleches.

Versuchsergebnisse bei Silber.

A. Einfluß des Walzgrades. Zur Durchführung der Versuche wurde ein ziemlich reines Silber (99,86 % Ag) verwendet.

Bei der Röntgenuntersuchung von Walzblechen mit 90- und 75 %igem Walzgrad ergab sich, daß der Rekristallisationsverlauf, der bei dem früher[1] untersuchten 99 %ig gewalzten Blech durch die drei typischen Zustände: gerichtete Walzlage, gerichtete Rekristallisationslage und regellose Orientierung, wie sie in Fig. 4 bis 6 gekennzeichnet sind, in anderer

Fig. 6. Regellose Orientierung der Silberkristallite.

Weise vor sich geht. Das Walzbild des Bleches mit niedrigerem Walzgrad besitzt nicht mehr die scharf begrenzten Häufungsstellen auf dem Oktaeder und Würfelring, ein Zeichen dafür, daß durch die weniger starke Walzung nicht mehr so viele Kristallite in gleiche Gitterlagen eingerichtet werden konnten. Die ersten Spuren einer beginnenden Rekristallisation in Form von feinen Schwärzungspunkten treten bei der Glühbehandlung

[1] R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, ZS. f. Metallk. **17**, 355, 1925.

des niedriger gewalzten Bleches nicht mehr nur an den für die Rekristallisationslage des hochgewalzten Bleches charakteristischen Stellen auf, sondern die Interferenzflecke, herrührend von den neu gebildeten größeren Körnern, entstehen gleichmäßig auf den ganzen Interferenzringen verteilt. Es findet also bei der Glühbehandlung ein direkter Übergang vom Zustand der Walzlage in die regellose Kornlagerung statt.

Das Ergebnis der technologischen Untersuchung des niedriger gewalzten Bleches ist in Fig. 7 aufgezeichnet, dem in Fig. 8 das Resultat der früheren Untersuchung beim 99 %ig gewalzten Material gegenübergestellt ist. Man sieht daraus, daß die Verfestigung im Walzzustand etwas geringer geworden ist als beim ganz hochgewalzten Blech. In der Lage der unteren Grenztemperatur der Rekristallisation ist gegenüber dem 99 %igen Walzgrad ein merkbarer Unterschied nicht zu erkennen. Das Übergangsgebiet vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der Erweichung erstreckt sich über ein etwas größeres Temperaturgebiet, das beim 75 %igen Walzgrad noch breiter wird. Der plötzliche Steilabfall der Festigkeit wurde ja bereits bei den früheren Untersuchungen dem außerordentlich hohen Kaltbearbeitungsgrad zugeschrieben. Sonst ist der Verlauf der Kurven beim niedrigen Walzgrad und beim ganz hohen Walzgrad ziemlich ähnlich, auch hier beginnt mit dem Einsetzen des starken Kornwachstums der gleichzeitige Abfall von Dehnung und Festigkeit.

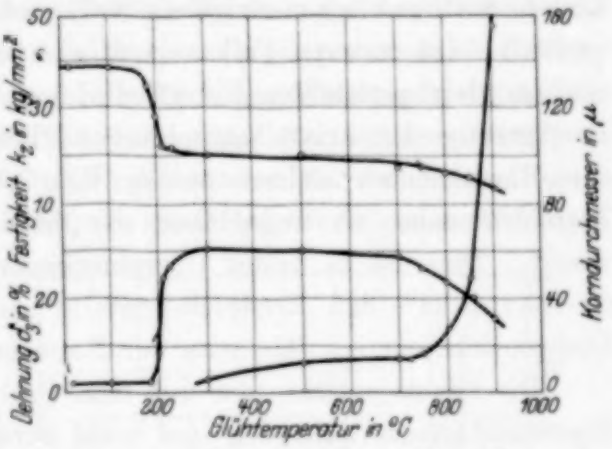


Fig. 7. Festigkeit, Dehnung und Korngröße beim 90 %ig gewalzten Silberblech.

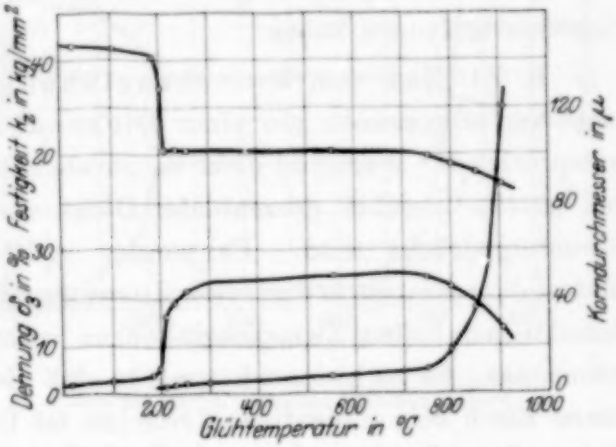


Fig. 8. Festigkeit, Dehnung und Korngröße beim 99 %ig gewalzten Silberblech.

Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der Form des Risses bei ungeglühten Blechen verschiedenen Walzgrades. Auf den Probestreifen

des 99 %igen Walzgrades werden nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze unter einem Winkel von etwa 60° gegen die Walzrichtung zwei sich kreuzende Liniensysteme wahrnehmbar, die zur Walzrichtung symmetrisch gelegen sind.

Der Riß erfolgt nun bei Walzblechen hohen Walzgrades nach diesen Linien, während bei niedrigeren Walzgraden die Rißlinie treppenförmig verläuft. Im ersteren Fall verhält sich das Material wie ein aus zahlreichen gleichgerichteten Einzelindividuen bestehender Einkristall. Die Bestimmung der kristallographischen Indizes zeigt, daß die Rißfläche eine Rhombendodekaederebene ist. Die gleiche Beobachtung wurde bei Zerreißversuchen an ungeglühten Kupferblechen hohen Walzgrades gemacht. Dies ist in bester Übereinstimmung mit der Feststellung von Czochralski[1], daß Kupfereinkristalle beim Zugversuch senkrecht zur Dodekaederebene ein Minimum der Festigkeit aufweisen.

Die Liniensysteme, die auf dem Probestab bei Überschreiten der Elastizitätsgrenze auftreten, sind wohl hervorgerufen durch den Riß einzelner Kristallite infolge überelastischer Beanspruchung. Der Bruch wird dann in denjenigen Querschnitten eintreten, wo die meisten Einzelrisse stattgefunden haben.

B. Einfluß von Zwischenglühungen. Im praktischen Betrieb wird im allgemeinen ein einer Dickenabnahme von 10 auf 0,10 mm entsprechender Walzgrad nicht so durchgeführt werden, daß das Material bei jeweils gleicher prozentualer Dickenabnahme in einem Walzprozeß heruntergedrückt wird. Es werden vielmehr zur Erzielung größeren Materialdurchsatzes und zur Bewältigung größerer Gußblöcke mit kleineren Maschineneinheiten Zwischenglühungen während des Walzprozesses vorgenommen. Es sei hier noch bemerkt, daß die Angabe des Walzgrades bei einem Blech kein eindeutiges Kriterium ist für die erreichte Verfestigun g Ein breites Band wird sich beim Walzen mit einem Walzwerk von großem Rollendurchmesser stärker verfestigen als ein schmales Band bei kleinen Laufrollen, weil das Material nicht mehr so gut nach der Seite ausweichen kann und eine bedeutend größere Walzfläche unter Walzeingriff steht. So zeigte sich beim Herunterwalzen eines Messingblockes von 38 mm, daß immer nach einer Dickenabnahme von etwa ein Drittel geglüht werden mußte. Beim Kaltwalzen des Blockes ohne Zwischenglühung verfestigte sich das Material so stark, daß bei einer Endstärke von etwa 3 mm (Walzgrad 92 %) seitlich starke Rißbildungen auftraten

[1] Mod. Metallk., S. 207, 1924

die ein Weiterwalzen unmöglich machten. Nachdem aber aus diesem Blech ein Streifen von etwa 10 mm Breite herausgeschnitten wurde, konnte dieser ohne weiteres unter Benutzung einer Walze mit kleinem Laufrollendurchmesser bis auf 0,10 mm (Walzgrad 99,6 %) weitergewalzt werden.

Zur Durchführung der Versuche über die Wirkung einer Zwischenglühung auf den Ablauf des Rekristallisationsvorganges wurde ein 0,25 % Kupfer enthaltendes Silber nach erfolgter 20 %iger Walzung je 4 Stunden bei 400, 700 und 850° C ausgeglüht und sodann dem weiteren 98 %igen Kaltwalzprozeß unterworfen. Das Ergebnis der Untersuchungen war, daß eine Zwischenglühung bei 400° wie auch bei 850° C ohne Wirkung blieb, die Bleche verhielten sich genau so, wie wenn sie nur eine 98 %ige Kaltwalzung erfahren hätten.

Eine besondere Stellung nahm das bei 700° C zwischengeglühte Blech ein. Bereits einige Tage nach dem Walzprozeß zeigte das Röntgenbild des ungeglühten Bleches an den für die Rekristallisationslage charakteristischen Stellen Schwärzungsflecke. Das Blech begann bei Zimmertemperatur zu rekristallisieren. Die bei Aufnahme der Walzbleche auftretenden Interferenzflecke sind von Anfang an sehr groß, woraus zu schließen ist, daß sofort eine ziemlich grobe Körnung auftritt.

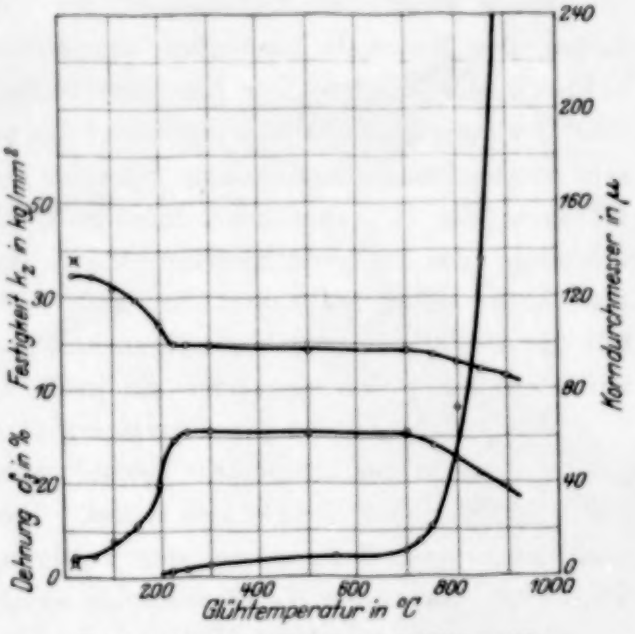


Fig. 9. Festigkeit, Dehnung und Korngröße des bei 700° C zwischengeglühten Silbers.

In Übereinstimmung mit den Aussagen des Röntgenbildes, an Hand dessen sich die mit zunehmender Glühtemperatur weiter fortschreitende Rekristallisation bis zum völligen Verschwinden aller Kristallite aus der typischen Walzlage verfolgen läßt, steht das Ergebnis der technologischen Untersuchung (Fig. 9). Bereits einige Tage nach der Walzung läßt die Festigkeit der ungeglühten Bleche nach, die Erweichung setzt bei der Glühbehandlung schon bei niedrigen Glühtemperaturen ein und erstreckt sich beim Übergang vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der

Erweichung über ein verhältnismäßig großes Temperaturintervall, bis endlich ein konstanter Wert von Festigkeit und Dehnung bei derjenigen Glühtemperatur erreicht wird, bei der auch der plötzliche Abfall der Festigkeit des normal 98 %ig gewalzten Silbers stattfindet. Das Korn wächst bei dem bei 400, 700 und 850° C zwischengeglühten Material im Laufe der Glühbehandlung von 750° C ab sehr stark an und nimmt bei dem bei 700° C zwischengeglühten Blech den höchsten Endwert bei 900° C an.

Um einen Einblick zu bekommen in die durch das Zwischenglühen hervorgerufenen Verschiedenheiten, wurde das um 20 % gewalzte und dann der Zwischenglühung unterzogene Silber röntgenologisch und mikroskopisch untersucht.

Einen deutlichen Unterschied, der auf das verschiedenartige Verhalten des Materials hindeuten würde, kann man auf den Röntgenbildern nicht finden. Der Hauptunterschied des Schliffbildes des bei 700° C vorgeglühten Silbers gegenüber den anderen ist das Auftreten einer sehr ungleichmäßigen Körnung mit sehr großen und auch vielen kleinen Körnern (Fig. 10). In einem solchen Fall außerordentlich ungleichmäßiger Körnung des rekristallisierten Materials wurde auch von anderen Forschern[1] schon beobachtet, daß nach weiterer Kaltbearbeitung ein Abfall der Festigkeit vom Verfestigungszustand in den Erweichungszustand auftreten kann, der sich über ein größeres Temperaturgebiet erstreckt.

Als Folgerung für die Praxis ergibt sich, daß für die Zwischenglühung stets eine Temperatur gewählt werden soll, welche ein möglichst gleichmäßiges Korngefüge liefert. Sonst können Arbeitsstücke, die nach Zwischenglühungen bei der Fertigung zu Gebrauchsgegenständen noch eine sehr hohe Kaltbearbeitung erfahren, nach der Erstellung bei Zimmertemperatur rekristallisieren und infolge Entstehung eines groben Kornes brüchig und unbrauchbar werden.

C. Einfluß der Verunreinigungen. Geringe Verunreinigungen des reinen Materials haben auf die Rekristallisationstemperatur eine entscheidende Wirkung. Zwei Sorten sehr reinen Feinsilbers (99, 98 %) zeigten als Bleche nach 98 %iger Kaltdeformation bei der Rekristallisation ein ganz verschiedenes Verhalten. Bei der ersten Silbersorte erhielt man bereits 8 Stunden nach dem Walzprozeß bei der Röntgenaufnahme ein Walzbild mit zwei bis drei nadelstichförmigen Flecken an den Stellen, die für Rekristallisationslage des 98 %ig gewalzten Silbers bezeichnend sind. Durch Glühung bis 63° C konnte kein weiterer Fort-

[1] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Masing.

schritt der Rekristallisation erreicht werden, erst die Glühbehandlung bei 75° C brachte eine merkbare Förderung.

Die zweite Sorte zeigte bei gleichem Walzgrad erst Anzeichen einer Rekristallisation bei 110° C. Die chemische Analyse des zweiten Materials ergab einen Kupfergehalt von 0,02 %.

Diese Verschiedenheit in der Lage der unteren Grenze der Rekristallisation bei sehr reinen Silbersorten ließ deutlich erkennen, wie

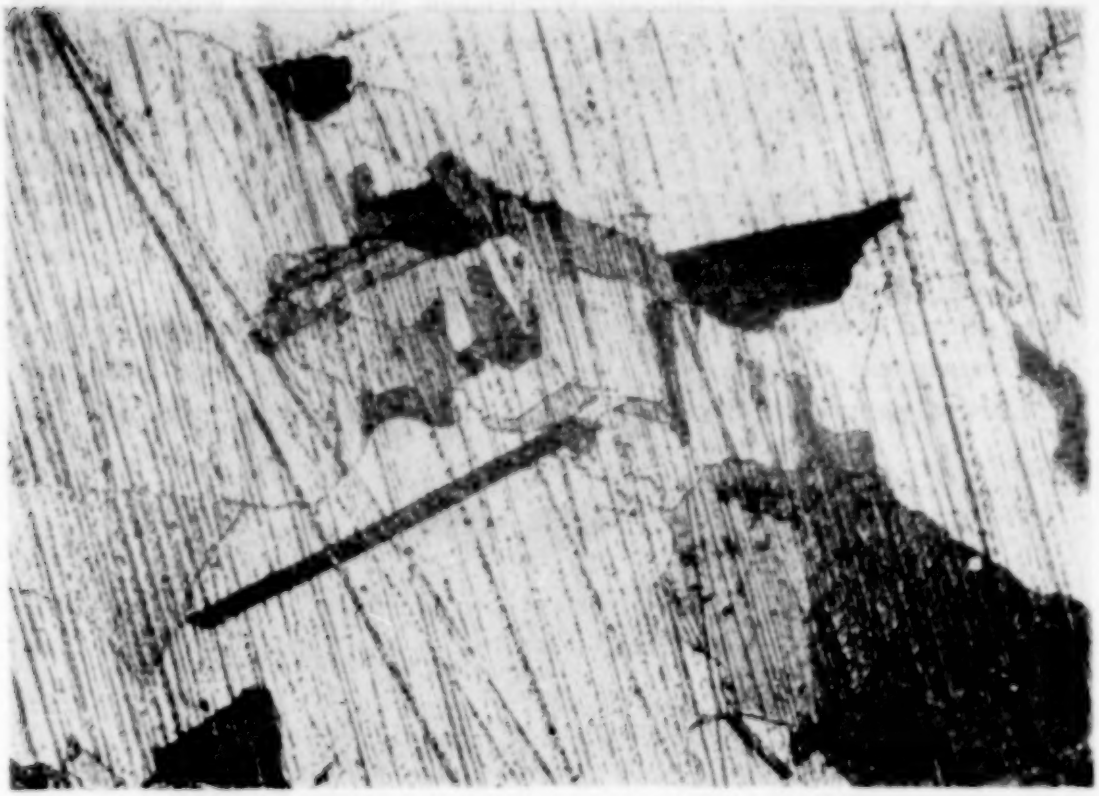


Fig. 10. Bei 700° C zwischengeglühtes Silber, stark ungleichmäßiges Korngefüge. Walzgrad 20 %. V = 200.

stark geringste Spuren eines anderen Elementes auf die Rekristallisationstemperatur einwirken. Es erschien daher der Untersuchung wert, zunächst die Änderung dieser Rekristallisationsgrenze durch kleine Kupferzusätze röntgenographisch zu verfolgen. Es hatte sich ja bereits bei früheren Versuchen[1] gezeigt, daß das Röntgenbild beim Überschreiten der Rekristallisationstemperatur einen viel empfindlicheren Nachweis des Rekristallisationsbeginnes (Fig. 11) liefert als die mikroskopische Untersuchung.

[1] R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, ZS. f. Metallk. **17**, 353, 1925.

Die Versuche führten zu dem in Fig. 12 (gestrichelte Kurve) dargestellten Ergebnis. Kupferzusatz erhöht die Rekristallisationstemperatur. Ein steigender Zusatz erhöht die Zunahme dieser Rekristallisationstemperatur immer langsamer, und es bestätigt sich dadurch die Beobachtung [1], daß die ersten geringen Zusätze immer am stärksten wirken.

Um nun die Wirkung auch anderer Elemente auf die Rekristallisationstemperatur zu untersuchen, und um die Wirkung gleicher Mengen verschiedener Elemente vergleichen zu können, wurde ein sehr

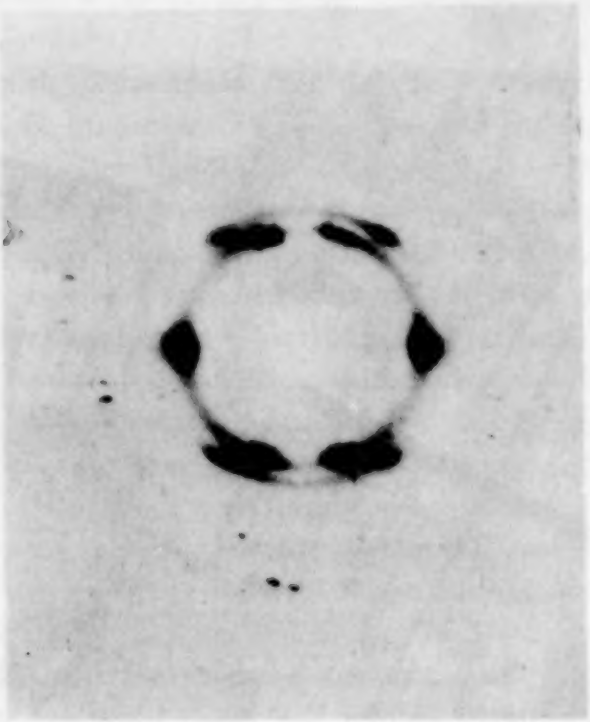


Fig. 11. Rekristallisationsbeginn bei Silberwalzblechen.

reines Silber, dessen Rekristallisationstemperatur (Walzgrad 98 %) bei 150° C lag, verwendet. So hergestellte Walzbleche lieferten die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse.

Die mit diesem Feinsilber durch Kupferzusatz gewonnenen Werte sind zum Vergleich mit den früheren Ergebnissen in Fig. 12 (ausgezogene Kurve) aufgenommen. Nach Versuchen an Wolfram und Aluminium [2] war nur bekannt, daß Verunreinigungen eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur zur Folge haben. Das Ergebnis der vorstehend ge-

[1] Tammann, Lehrb. d. Metallogr., S. 105, 1923.
[2] G. Sachs, Mech. Technol. d. Met., S. 175, 1925.

Tabelle 1.

Element	Verunreinigung in Gewicht-%	Verunreinigung in Atom-%	Rekristallisationstemperatur °C
Reines Silber	—	—	150
Kupfer	0,303	0,51	230
Kupfer	0,12	0,20	200
Kupfer	0,073	0,123	175
Aluminium	0,2	0,93	190
Zink	0,119	0,195	145
Blei	0,059	0,03	145
Nickel	0,1	0,18	137
Gold	0,1	0,054	112
Gold	0,2	0,11	110
Palladium	0,1	0,10	112
Eisen	0,035	0,068	110
Eisen	0,055	0,107	20
Eisen	0,065	0,126	20

nannten Versuche bei Silberwalzblechen ist jedoch folgendes: Kupfer und Aluminium vermögen die Rekristallisationstemperatur heraufzusetzen, während alle übrigen genannten Elemente eine Herabsetzung bewirken.

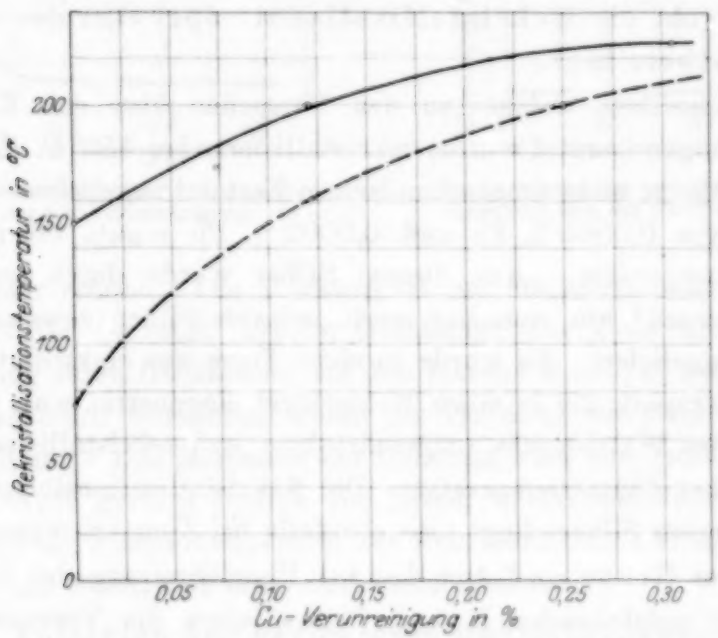


Fig. 12. Rekristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Kupferverunreinigung.

Die stärkste Wirkung nach oben hat das Kupfer, am gefährlichsten ist der Einfluß des Eisens, das mit $^5/_{100}$ % genügt, um beim Lagern nach sehr starker Kaltbearbeitung Rekristallisation bei Zimmertemperatur herbeizuführen. Auch Palladium, Gold und Nickel wirken im Sinne des Eisens,

der Einfluß bei Blei und Zink ist sehr schwach, doch ist eine die Rekristallisation beschleunigende Wirkung unverkennbar.

Verunreinigung mit Eisen kann bei Verarbeitung von Silberwaren zur Folge haben, daß Werkstücke, die bei der Herstellung sehr starke Kaltdeformation erleiden, Wochen und Monate nach der Erstellung brüchig werden. Diese Gefahr kann, wie die Versuche ergaben, durch Zusatz eines die Rekristallisationstemperatur heraufsetzenden Elementes beseitigt werden.

Setzt man dem in Tabelle 1 genannten Silber mit 0,05 % Eisengehalt etwa 0,10 % Kupfer zu, so wird die Wirkung des Eisens vollständig kompensiert. Das Material rekristallisiert bei der Glühbehandlung erst bei 150° C. Die gleiche Wirkung übt ein Aluminiumzusatz auf das bei 110° C mit 0,20 % Goldgehalt rekristallisierende Silber aus.

Eine mit irgendwelchen physikalischen Größen im Zusammenhang stehende Beziehung, die das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Elemente mit ihrer Wirkung auf die Rekristallisationstemperatur erklärt, läßt sich vorläufig nicht anführen.

Es war nun weiter von Interesse festzustellen, bei welcher Glühtemperatur wohl die Rekristallisationstemperatur des chemisch reinsten Silbers liegt.

Das Reinsilber, welches zu den Versuchen über den Einfluß der Verunreinigungen benutzt wurde, rekristallisierte bei 150° C. Das gleiche Reinsilber, das in nicht umgeschmolzenem Zustand angeliefert wurde, und dessen Analyse 0,0005 % Fe und 0,0002 % Pb ergab, rekristallisierte bei Zimmertemperatur. Aus diesem Silber wurde durch nochmaligen Reinigungsprozeß[1] ein chemisch noch reineres Silber gewonnen und in Nadelform angeliefert. Es wurde in einer Form aus elektrolytisch abgeschiedenem Graphit, die in einen Kohletiegel eingebettet war, in die Abmessungen des Walzblockes umgeschmolzen und rekristallisierte (Walzgrad 98 %) bei Zimmertemperatur. Die Rekristallisationstemperatur des chemisch reinsten Silbers liegt also ebenfalls bei Zimmertemperatur.

Auch auf Größe und Art des bei Überschreitung der Rekristallisationsgrenze entstehenden Korngefüges haben die Verunreinigungen einen verschiedenen Einfluß. Kupfergehalt erzeugt eine kleine Körnung, welche ganz nahe bei der Rekristallisationstemperatur die ganze typische Rekristallisationslage erfüllt. Eisen, Nickel und vor allem auch Blei

[1] Herrn Dr. L. Novack sei für die freundliche Herstellung des Versuchssilbers bestens gedankt.

geben sofort ein grobes Korn. Gold und Palladium liefern eine mittlere gleichmäßige Körnung, Zink ein kleines Korn im Vergleich zum ganz reinen Silber.

Wie Fig. 13 bei der Glühung von Blechen mit verschiedener Kupferverunreinigung bei 700° C zeigt, haben die Verunreinigungen im weiteren Verlauf der Rekristallisation eine sehr starke Kornverkleinernde Wirkung [1]. Sofort beim ersten kleinen Kupferzusatz fällt die Kornkurve sehr stark ab. Die weiteren Zusätze von 0,1 bis 0,6 % wirken nunmehr ganz schwach.

Sowohl die Festigkeit des ungeglühten Walzbleches (Walzgrad 98 %) als auch des bei 300° C geglühten Materials wird durch steigenden

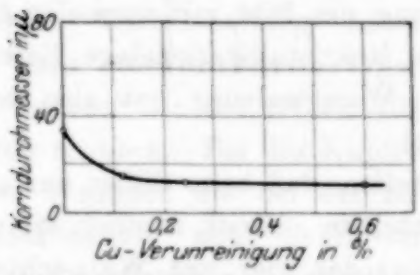


Fig. 13. Korngröße in Abhängigkeit von der Cu-Verunreinigung.

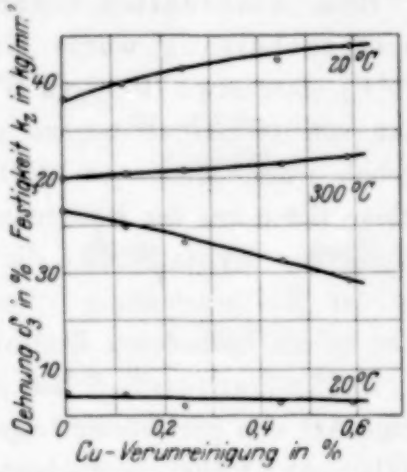


Fig. 14. Festigkeit und Dehnung in Abhängigkeit von der Cu-Verunreinigung.

Kupferzusatz erhöht. Die Wirkung ist am stärksten beim ungeglühten Blech, wie Fig. 14 zeigt. Bei der Glühtemperatur $T = 300°$ C, wo sonst die Dehnung ihren Höchstwert auf den Kurven $\delta = f(T)$ erreicht, beobachtet man einen deutlichen Abfall der Dehnung mit steigender Kupferverunreinigung. Das Maximum der Dehnung wird vom ganz reinen Silber erreicht. Auch geringe Spuren von Eisen, welche das Silber grobkörnig machen und bei Zimmertemperatur zur Rekristallisation bringen, vermögen Dehnung und Festigkeit sehr stark herabzusetzen.

Das Auftreten der gerichteten Rekristallisationslage beim Übergang vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der Erweichung ist unabhängig von den kleinen Verunreinigungen. Die Zusätze bis zu etwa 1 % wirken sich nur dahingehend aus, daß sich eine mehr oder

[1] G. Sachs, Mech. Technol. d. Met., S. 175, 1925.

weniger starke Streuung der Kristallite, eine verschiedene Korngröße und andere Lage der Rekristallisationstemperatur ergibt. Spuren von Eisen erzeugen neben dem groben Korn eine ziemlich starke Streuung auf dem Röntgenbild. Die stärkste Ausprägung der Häufungshöchstwerte der Rekristallisationslage wurde stets bei Temperaturen von 700 bis 750° C beobachtet. Der Übergang in die regellose Orientierung beginnt langsam bei 750° C, die vollständig regellose Einstellung der Kristallite kann erst durch Glühtemperaturen über 900° C erzwungen werden. Das ganz reine Silber verhält sich dabei geradeso wie das leicht verunreinigte, so daß der Übergang in die regellose Orientierung kein Kriterium für die Reinheit des Materials liefert.

Beim Einschalten einer der Kaltbearbeitung vorangehenden Warmbearbeitung wurde ein Reinsilberblock in mehreren Stichen (600° C) einer etwa 70 %igen Warmwalzung unterzogen. Erst von einer Dicke von 10 mm ab begann die weitere 98 %ige Kaltwalzung. Das Ergebnis war, daß das bei 300 und 500° C der Glühbehandlung unterworfene Blech bei der Röntgenuntersuchung ein Bild mit normaler Einstellung der Kristallite in die typische Rekristallisationslage lieferte. Eine der Kaltbearbeitung vorangehende Warmwalzung hat also beim Silber keinen besonderen Einfluß gezeitigt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beim Silber nur eine einzige Art von gerichteter Lage der Kristallite auftritt, nämlich die von R. Glocker[1] früher beobachtete Lage, bei der vier zur Walzrichtung symmetrische Lagen mit (113)-Ebenen parallel zur Walzebene liegen. Entgegen der kürzlich von v. Göler und Sachs[2] geäußerten Vermutung, daß die Abweichung dieser Rekristallisationslage von der bei der Kupferrekristallisation gefundenen Orientierung nach den Würfelkanten durch eine Verunreinigung des benutzten Silbers bedingt sei, ist zu betonen, daß sich bei dem reinsten herstellbaren Silber von 99,999 % Silbergehalt dieselbe Lage findet. Im Gegensatz zur Walzlage ist die Rekristallisationslage keine reine Gitterfunktion.

2. Versuchsergebnisse bei Kupfer.

A. Einfluß des Walzgrades. Bei einem Kaltwalzprozeß von mehr als 99 % stellen sich die Kristallite des Kupfers in die gleiche typische Walzlage ein wie die des Silbers. Schon bei Beginn der Rekristallisation tritt beim Kupferwalzblech eine sehr ausgeprägte neue

[1] ZS. f. Phys. **31**, 402, 1925.
[2] Ebenda **41**, 889, 1927.

gesetzmäßige Kristallitlage auf; bei nahezu allen Kristallen liegt eine Würfelkante parallel zur Walzrichtung und eine Würfelebene parallel zur Walzebene (Fig. 15 und 16), während beim Silberwalzblech gleichen Walzgrades, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Kristallite einer kristallographisch anders orientierten Gitterlage zustreben.

Neben der röntgenographischen[1] Bestimmung dieser Rekristallisationslage wurde unabhängig davon das Auftreten dieser Würfellage kürzlich durch andere Verfahren[2] erkannt, ohne daß jedoch über die Vorgeschichte der Bleche nähere Angaben gemacht werden. Andere Kupfersorten zeigen nach Tammann und Müller[3] nicht dieses Verhalten bei der Rekristallisation.

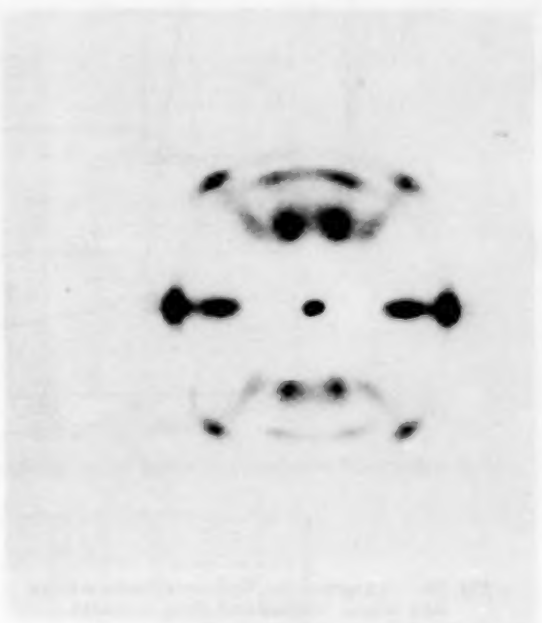


Fig. 15. Typisches Kupferwalzbild.

Zahlreiche eigene Versuche mit Kupfersorten verschiedenen Reinheitsgrades (V, M, D, E, Analyse siehe Tabelle 5) und gleicher Vorbehandlung haben ein ganz verschiedenartiges Verhalten bei der Rekristallisation ergeben. Bei der Kupfersorte V gingen die bei der Rekristallisation neu gebildeten Kristallite direkt in die regellose Orientierung über, die anderen Kupfersorten lieferten nur eine mehr oder weniger starke Andeutung der Würfellage. Das Ergebnis der Festigkeits- und Gefügeuntersuchung bei Kupfersorte V und M entspricht der Fig. 17. Die Hauptmerkmale dabei sind das große Übergangsgebiet vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der Erweichung und der gleichzeitige Abfall von Festigkeit und Dehnung mit Beginn des starken Kornwachstums.

Die Frage, unter welchen Umständen das Auftreten der reinen Würfellage bei der Rekristallisation möglich ist, war gelöst, nachdem ein Walzblock, der aus einem warmgepreßten Randstab herausgearbeitet

---

[1] R. Glocker und H. Widmann, ZS. f. Metallk. **18**, 69, 1926.

[2] G. Tammann und A. Müller, ebenda **18**, 69, 1926; W. Köster, ebenda **18**, 112, 1926.

[3] Ebenda **18**, 176, 1926.

wurde, nach 99 %iger Kaltwalzung ein derartiges Verhalten zeigte. Die Kupferproben der Sorten V, M, D und E, die nach dem Kaltwalzen (98 % Walzgrad) des Gußblockes oder der Elektrolytplatte zu Beginn der Rekristallisation eine regellose Orientierung der Körner oder höchstens Andeutungen einer gerichteten Rekristallisationslage lieferten, zeigten beim Einschalten einer Warmwalzung (600° C) von etwa 50 % Dickenabnahme und nachfolgender 98 %iger Kaltwalzung eine sehr ausgeprägte, im ganzen Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt beständige Rekristallisationslage.

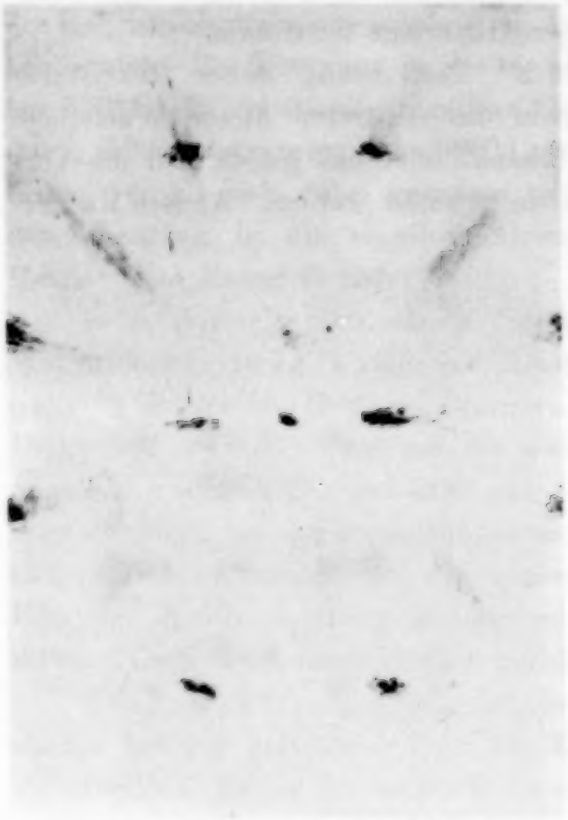


Fig. 16. Ausgeprägte Rekristallisationslage des warm vorbehandelten Kupfers.

Das ganze Blech besteht dann aus lauter gleichorientierten Kriställchen, deren Würfelebenen parallel zur Walzebene liegen. Ein geringer Verunreinigungsgehalt hat keinen hemmenden Einfluß auf die Ausbildung dieser Würfellage. Es ist überraschend, daß selbst ein 98 %iger Kaltdeformationsgrad nicht ausreicht, um die Wirkung der Vorbehandlung des Metalls auszutilgen.

Bezüglich seiner Festigkeit und Dehnung verhält sich nun ein Kupferblech mit gerichteter Rekristallisationslage (siehe Fig. 16) ganz anders[1] als ein gewöhnliches Blech mit regelloser Kornlagerung. Auch hinsichtlich seiner Korrosionsbeständigkeit nimmt ein solch regelmäßig aufgebautes Blech gegenüber dem normalen eine besondere Stellung ein. Ein Vergleich der Fig. 17, welche das Ergebnis der technologischen Untersuchung beim nur kaltgewalzten Kupferblech darstellt, mit Fig. 18, dem Resultat der Festigkeits- und Gefügeuntersuchung beim warm vorbehandelten Material, läßt deutlich die Unterschiede erkennen.

[1] W. Köster, ZS. f. Metallk. **18**, 115, 1926.

Beim Kupferblech, dessen Kristallite bei der Rekristallisation die Würfellage einnehmen, fällt die Festigkeit und steigt die Dehnung beim Übergang vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der Erweichung plötzlich in einem ganz engen Temperaturbereich. Der Zahlenwert für

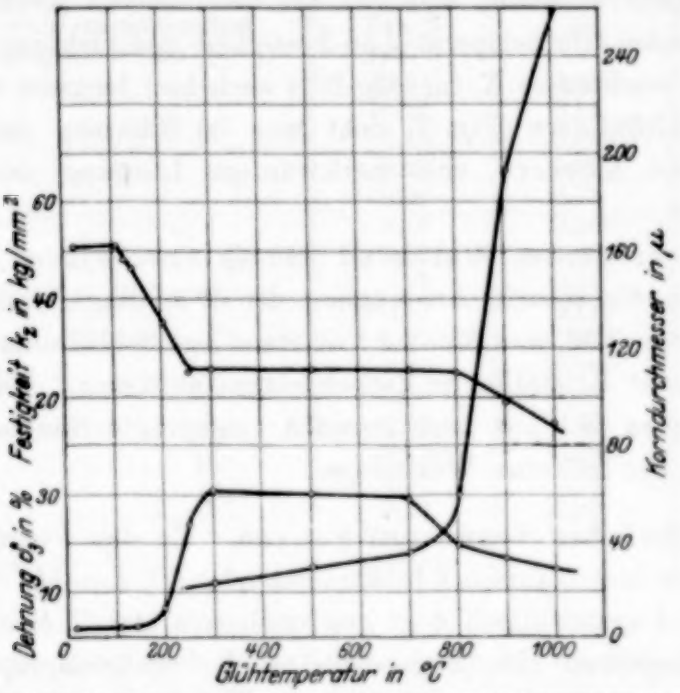


Fig. 17. Festigkeit, Dehnung und Korngröße beim nur kaltgewalzten Kupferblech.

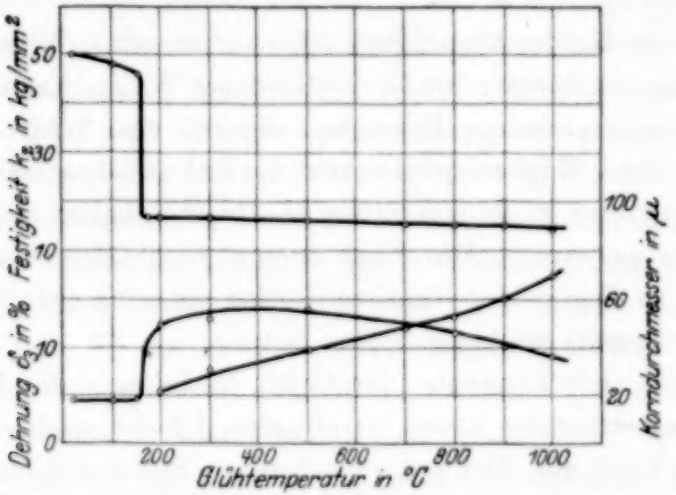


Fig. 18. Festigkeit, Dehnung und Korngröße beim warm vorbehandelten Kupferblech.

die Festigkeit ist im Erweichungsgebiet bedeutend niedriger als bei den anderen Kupfersorten, am ausgeprägtesten tritt der Unterschied bei der Dehnung in Erscheinung, welche etwa nur die Hälfte des sonst gemessenen Dehnungswertes erreicht. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen

von Czochralski[1] an Kupfereinkristallen, wo sich bei einer Zugrichtung senkrecht zur Würfelfläche (senkrecht 001 und parallel 010) ebenfalls ein Minimalwert der Dehnung und Festigkeit ergab. Im Erweichungsgebiet bleibt die Festigkeit vom Rekristallisationsbeginn bis zum Schmelzpunkt praktisch konstant, während bei den anderen Kupfersorten von einer bestimmten Glühtemperatur an Festigkeit und Dehnung gleichzeitig fallen. Mit wachsender Korngröße fällt auch hier langsam die Dehnung. Auf den Schliffbildern (Fig. 3) sieht man im Einklang mit den Beobachtungen von Köster[2] eine merkwürdige Längung der Körner in Walzrichtung.

Bei niedrigerem Walzgrad (95 %) verschwindet bei der Rekristallisation die scharfe Ausprägung der Würfellage, man beobachtet auf dem Röntgenbild, was Köster[3] an Hand von Schliffbildern nachwies, daß immer mehr Kristallite in Zwischenlagen auftreten. Beim 90 %igen Walzgrad finden sich nur noch schwach ausgeprägte Häufungsstellen an den Punkten der früheren Würfellage.

B. Einfluß der Verunreinigungen. Zu den Versuchen wurde ein sehr reines amerikanisches Elektrolytkupfer (D, Analyse siehe Tab. 5) verwendet und systematisch dem geschmolzenen Metall einer Reihe von Elementen zugesetzt. Die Ergebnisse bei der röntgenographischen Bestimmung der unteren Grenze der Rekristallisation sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Auch beim Kupfer beeinflussen also die einzelnen Elemente die Rekristallisationsgrenztemperatur in verschiedener Weise. Am stärksten nach abwärts wirkt Aluminium, Eisen und Spuren von Wismut, aber auch kleine Mengen von Kupferoxydul setzen die Rekristallisationsgrenze stark herab, während eine große Steigerung des Cu_2O-Gehaltes sich nicht mehr in dem Maße auswirkt. Das Eisen erzeugt in gleicher Weise wie beim Silber schon zu Beginn der Rekristallisation ein sehr grobes Korn. Der kleine Wismutzusatz wirkt im selben Sinne.

Während viele Elemente wie Gold, Nickel u. a. die Lage der Rekristallisationstemperatur kaum beeinflussen, ist die nach oben gehende Wirkung von Phosphor, Blei und vor allem von Silber und Zinn sehr stark. Bei Silber war dies bereits bekannt[4]. Der nach unten wirkende Einfluß

---

[1] Moderne Metallkunde 1924, S. 207.
[2] ZS. f. Metallk. **18**, 112, 1926.
[3] Ebenda, S. 114.
[4] Siebe, Kupfer **47**, 1926.

Tabelle 2.

Element	Verunreinigung in Gewicht-%	Verunreinigung in Atom-%	Rekristallisationstemperatur °C
Elektr. Cu, nicht umgeschmolzen	Tab. 5	—	205
Elektr. Cu, umgeschmolzen . . .	Tab. 5	—	250
Zinn	0,24	0,129	375
Silber	0,24	0,14	340
Blei	0,15	0,046	325
Mangan	0,23	0,267	320
Phosphor	0,36	0,73	325
Cadmium	0,19	0,108	300
Antimon	0,06	0,032	280
Schwefel	0,21	0,42	275
Arsen	0,14	0,119	250
Nickel	0,28	0,302	250
Gold	0,20	0,065	250
Silicium	0,06	0,13	245
Zink	0,33	0,32	220
Wismut	0,027	0,008	200
Eisen	0,21	0,24	190
Aluminium	0,12	0,28	150
Kupferoxydul	18,0	8,33	150
Silber/Aluminium	0,1/0,2	—	235

eines Elementes kann auch beim Kupfer durch ein die Rekristallisationstemperatur heraufsetzendes Element wieder kompensiert werden.

Ein physikalischer Grund für das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Elemente kann auch hier vorläufig noch nicht angegeben werden.

Die Kaltwalzbarkeit des Kupfers wurde sehr stark von Schwefel, Kupferoxydul, Blei und Wismut beeinträchtigt, am gefährlichsten war bereits die Wirkung sehr kleiner Wismutgehalte (0,027 %).

Es ist nun interessant an Hand der chemischen Analysen (Tab. 5) Aufschluß zu erhalten über die Ursachen der verschiedenen Rekristallisationsgrenztemperaturen der untersuchten an und für sich sehr reinen Kupfersorten. In Tab. 3 und 4 sind die röntgenographisch gefundenen Rekristallisationstemperaturen aufgeführt, während Tab. 5 die genauen chemischen Analysen[1] wiedergibt.

Die Unterschiede in der Rekristallisationstemperatur beim warmvorgewalzten und nur kaltgewalzten Material sind eine Folge der verschieden starken durch das Warmwalzen aufgenommenen Sauerstoffmengen.

[1] Herrn Dr. Nowack sei für Ausführung der Analysen an dieser Stelle bestens gedankt.

Tabelle 3.

Rekristallisationstemperatur in °C nach vorhergehendem Warmwalzen bei Kupfersorte

M	K	D	V
125	160	175	185

Tabelle 4.

Rekristallisationstemperatur in °C nach 99%iger Kaltwalzung bei Kupfersorte

M	K	D	V
120	—	200 (ohne Oxydul 250)	250

Tabelle 5.

Element	Verunreinigung in % bei den Kupfersorten				Wirkung [1]
	D	K	M	V	
Silber	0,0031	0,0025	0,0008	0,0025	++
Blei	0,0009	0,0007	0,0005	0,0009	+
Phosphor	0,0008	0,0008	0,0006	0,0010	++
Antimon	—	—	—	—	+
Schwefel	0,0027	0,0016	0,0011	0,0044	+
Zinn	0,0007	0,0005	0,0005	0,0007	+
Wismut	0,0003	—	—	0,0013	——
Cu-Oxydul	(0,4)	Spuren	Spuren	Spuren	——
Eisen	0,0080	0,0084	0,0084	0,0080	——
Zink	0,0028	0,0026	0,0024	0,0038	+
Nickel	0,0018	—	0,0093	0,0006	0
Silicium	—	—	—	—	0
Arsen	—	—	—	—	0
	0,0210	0,0171	0,0146	0,0222	

Bei Gegenüberstellung von Kupfersorte D und V ergibt sich folgendes: Die Sorte D hat an rekristallisationshemmenden Verunreinigungen mehr Silber, jedoch weniger Phosphor und Schwefel, sie hat an rekristallisationsbeschleunigenden Verunreinigungen weniger Zink als V. Da der Einfluß des Silbers nach oben am stärksten ist, so müßte die Sorte V eine etwas tiefer oder gleich hoch liegende Rekristallisationstemperatur haben als die Sorte D. Die Rekristallisationsgrenze bei Sorte D wird jedoch durch den Oxydulgehalt von 0,4% herabgedrückt.

[1] Es bezeichnet + die Wirkung auf die Rekr.-Temp. nach oben, ++ eine sehr starke Wirkung, — Wirkung auf die Rekr.-Temp. nach unten, —— eine sehr starke Wirkung, 0 fast keine Wirkung auf die Rekr.-Temp.

Beim Vergleich der Sorte D mit Sorte K zeigt sich, daß die Sorte D an rekristallisationshemmenden Zusätzen mehr Silber, mehr Blei und Zinn, an rekristallisationsbeschleunigenden Elementen mehr Wismut und Zink hat als K. Da Silber und Blei sehr stark nach oben wirken, ist der Unterschied in Tab. 3 leicht ersichtlich. Stark konnte der Unterschied der Rekristallisationstemperaturen nicht sein, weil die Wirkung von Blei, Zinn und Silber durch den Cu_2O-Gehalt der Sorte D stark herabgesetzt wird.

Beim Vergleich der Sorten K und M ist der große Unterschied verständlich, da Sorte K mehr Blei, Phosphor und viel mehr Silber enthält als Sorte M, während die rekristallisationsbeschleunigenden Zusätze und die übrigen Verunreinigungen sich gegenseitig ausgleichen.

Durch die chemische Analyse und Kenntnis der Einzelwirkung der Zusätze wird also die Verschiedenheit der röntgenologisch gefundenen Rekristallisationsgrenze der verschiedenen Handelskupfersorten verständlich gemacht. Gleichzeitig zeigt die Untersuchung, daß auch kleine bisher praktisch vernachlässigte Verunreinigungen eine unverkennbare Wirkung auf den Rekristallisationsvorgang ausüben.

Zusammenfassung.

1. Bei Silber- und Kupferwalzblechen von 99%igem Walzgrad verläuft der Rekristallisationsvorgang derart, daß aus der gerichteten Kristallitlage des Walzzustandes bei niedrigen Glühtemperaturen zunächst eine neue gerichtete Lage („Rekristallisationslage") auftritt, ehe sich bei hohen Glühtemperaturen die regellose Orientierung einstellt.

2. Bei 75- und 90%igem Walzgrad dieser Bleche entsteht aus der gerichteten Walzlage heraus bei der Rekristallisation sofort eine regellose Kornlagerung.

3. Trotz gleichem Gittertypus von Silber und Kupfer ist die „Rekristallisationslage" bei beiden kristallographisch verschieden [(113) Ebene bzw. (100) Ebene parallel Walzebene].

4. Bei kaltgewalztem Kupferblech, das vorher eine Warmbearbeitung erfahren hat, ist die gerichtete Rekristallisationslage bis zu den höchsten Glühtemperaturen beständig und die regellose Orientierung tritt nicht auf.

5. Bei der technologischen Untersuchung von Walzblechen hohen Walzgrades lassen sich im Verlauf des Rekristallisationsvorganges die gleichen Abschnitte unterscheiden wie bei der Röntgenuntersuchung. Der Übergang vom Zustand der Verfestigung in den Zustand der Er-

weichung vollzieht sich in einem ganz engen Temperaturbereich, wenn die Kristallite aus der gerichteten Walzlage in die gerichtete Rekristallisationslage übergehen. Während des Bestehens der Rekristallisationslage bleibt die Festigkeit praktisch konstant. Bei niedrigerem Walzgrad, wenn aus der Walzlage der Kristallite direkt die regellose Orientierung hervorgeht, ersteckt sich das Übergangsgebiet der teilweisen Erweichung über ein größeres Temperaturintervall.

6. Zwischenglühungen des Silbers beim Walzvorgang können unter Umständen trotz nachfolgender sehr starker Kaltbearbeitung (98 %) den Rekristallisationsablauf beeinflussen (Erniedrigung der unteren Rekristallisationsgrenztemperatur und Verbreiterung des Temperaturgebietes der teilweisen Erweichung).

7. Sehr kleine Verunreinigungen üben beim reinen Silber und Kupfer eine sehr starke Wirkung auf die untere Grenztemperatur der Rekristallisation aus, die kristallographische Einstellung der Kristallite in die beschriebene Rekristallisationslage bleibt dagegen die gleiche, abgesehen von der Streuung, die mit wachsender Verunreinigung größer wird.

8. Durch Zugabe von rekristallisationshemmenden Elementen, wie z. B. Cu bei Silberblechen, kann die Wirkung von rekristallisationsbeschleunigenden Verunreinigungen, z. B. Fe, aufgehoben werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Glocker, möchte ich für die zahlreichen Anregungen und seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit ergebenst danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft habe ich für die Gewährung der Mittel zur Ausführung der Untersuchung Dank zu sagen.

Über die Auflösung Wilsonscher Alphastrahlbahnen in Einzeltröpfchen.

Von **Otto Klemperer** in Kiel.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1927.)

Mit einer Tiefdrucknebelkammer gelingt es, an mikroskopisch aufgenommenen α-Strahlbahnen die einzelnen Nebeltröpfchen zu erkennen und abzuzählen. Dadurch ist es möglich geworden, über den Ionisierungsvorgang bei α-Strahlen näheres auszusagen.

Seit längerer Zeit[1] ist es bekannt, daß sich die Wilsonschen Nebelbahnen von β-Strahlen in einzelne Tröpfchen auflösen lassen. C. T. R. Wilson[2] ist es dann auch gelungen, diese Tröpfchen auszuzählen und so die Menge der gebildeten Ionenpaare zu bestimmen. Da diese bei β-Strahlen etwa 100 pro cm beträgt, gelang dies bereits bei geringen Vergrößerungen, bei α-Strahlen jedoch beträgt die Zahl der Ionenpaare etwa 10000 pro cm Bahnlänge in Luft von Normalbedingungen, und ihre Auflösung ist bis jetzt noch nicht gelungen. Im folgenden wird nun gezeigt, wie man bei Anwendung ganz geringer Drucke an Photographien, die in Wasserstoff mit einem Mikroskopobjektiv aufgenommen wurden, zum Ziele kommen kann.

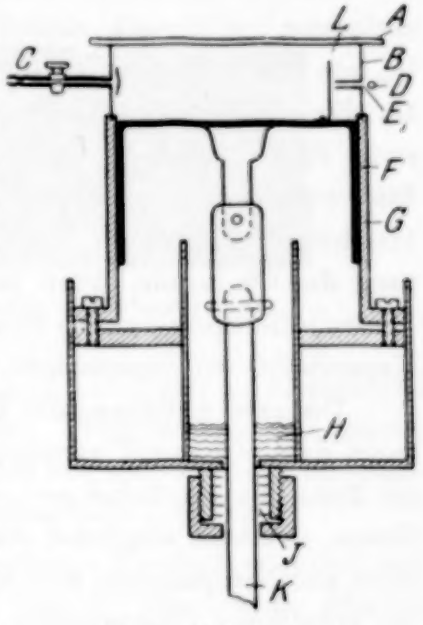


Fig. 1. Nebelkammer.

Die Nebelkammer (Fig. 1) bestand aus einem 3 cm hohen Glaszylinder B von 10 cm Durchmesser, welcher in ein starkes Messingrohr F eingekittet war. In diesem lief eingeschliffen und durch Lederriemen gedichtet der Kolben G, welcher die Expansion erzeugte. Der unter dem Kolben befindliche Raum war immer auf einige Millimeter Hg evakuiert. Die Bewegung des Kolbens geschah über eine Messingstange K, welche durch eine mit Öl H überschichtete Lederstopfbuchse I luftdicht in die Atmosphäre geführt war

[1] C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 360, 1912.
[2] Derselbe, ebenda (A) **104**, 192, 1923.

mittels starker Federn, die auf einen Zug von etwa 70 kg gespannt werden konnten. Das Dach A der Kammer sowie die obere Fläche des Kolbens waren mit gut leitenden verhältnismäßig dicken Gelatineschichten überzogen, an welchen eine Potentialdifferenz von 100 Volt lag; im Beginn der Expansion wurden beide Schichten automatisch geerdet.

Von einem mit etwa 1 mg Ra äquivalenten RaC-aktivierten Draht D gehen die α-Strahlen aus. Ein schmales Bündel von ihnen tritt durch ein Glimmerfenster von etwa 1 cm Luftäquivalent in die Kammer ein, wird durch zwei im Abstand 0,3 mm angebrachte Messingplättchen ausgeblendet und gelangt in das Gesichtsfeld eines über der Spiegelglasplatte A angebrachten Mikroskopobjektivs. Die Strahlen sind in der Ausgangsstellung des Kolbens durch das Blech L abgeschirmt und können erst im Moment der größten Expansion, wenn sich der Kolben unten befindet, in die Kammer eintreten.

Als Lichtquelle diente ein bei 50 kV und $^1/_3$ Mikrofarad-Kondensatorentladung[1] elektrisch explodierter Wolframdraht von 5 cm Länge und $^1/_{10}$ mm Dicke, welcher sich in 6 cm Abstand von der Nebelkammer befand. Da die Lichtausbeute hier eine besondere Rolle spielt, wurde sie untersucht durch Ausphotometrieren photographischer Platten, auf welchen das Bild eines vom explodierten Draht beleuchteten Schirms mit stark abgeblendetem Objektiv photographiert war. Es ergab sich bedeutende Steigerung der Ökonomie, wenn bei konstanter Energie der Entladung (Volt^2 Farad) die Spannung am Kondensator gesteigert wurde; für verschiedene Kapazitäten und Spannungen ergab sich je eine optimale Drahtdicke[2].

Um eine Auflösung der Bahn in die einzelnen Tröpfchen zu erreichen, lagen drei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten vor. Erstens Erzeugung der Bahn bei möglichst geringen Drucken in spezifisch möglichst leichten Gasen, zweitens möglichst starke Vergrößerung der Nebelbahn selbst bei ihrer photographischen Abbildung, drittens möglichst starke Vergrößerung der erhaltenen Photographie.

Das Druckoptimum lag bei einigen Zentimetern Hg, denn zum Erreichen der zur Kondensation nötigen Abkühlung ist ein gewisses barisches Expansionsverhältnis (Verhältnis von Anfangs- zu Enddruck) nötig, welches sich bei abnehmenden Drucken nur durch immer größere räumliche Expansionsverhältnisse (Anfangs- zu Endvolumen) hervorbringen läßt. Der

---

[1] Die Kondensatoren stellte mir die Firma Neufeld & Kuhnke in Kiel in dankenswerter Weise zur Verfügung.

[2] Die bei derartigen Explosionen auftretenden Temperaturen untersuchten Anderson und Smith, Astrophys. Journ. **64**, 295, 1926.

Partialdruck des Wasserdampfes, der bei der Versuchstemperatur etwa 1,7 cm betrug, kommt nämlich, wie der Versuch zeigte, sowohl zum Anfangsdruck als auch zum Enddruck als konstanter Posten hinzu, die Größe der räumlichen Expansion ist aber wegen der wachsenden Störung durch die dadurch bedingte Wirbelbildung in der Kammer begrenzt. Experimente, welche bei Temperaturen bis herab zu -5^0 C vorgenommen wurden, um den Partialdruck des Wasserdampfes zu vermindern, wurden nicht fortgesetzt, weil sich zeigte, daß hier ein noch größeres Expansionsverhältnis nötig war.

Die Vergrößerung der Bahn selbst durch das photographische Objektiv war auch nur bis zu einem gewissen Grade möglich, denn dasselbe Objektiv sollte lichtstark sein und mußte außerdem noch eine gewisse Tiefenschärfe besitzen, weil die beim Herabschlagen des Kolbens unvermeidbaren kleinen Luftbewegungen die Nebelbahnen ein nicht jedesmal ganz gleiches Stück herabziehen. Tiefenschärfe ist aber umgekehrt proportional der Ver-

Fig. 2. α-Strahl-Nebelbahn in zehnfacher Vergrößerung.

größerung und dem Tangens des Öffnungswinkels, so daß hier ein Kompromiß nötig war. Die Möglichkeit nachträglicher Vergrößerung der photographischen Platte schließlich ist gerade bei den hier wegen Lichtintensitätsmangel notwendigen hochempfindlichen Platten sehr begrenzt.

Eine Aufnahme, welche unter gleichzeitiger Anwendung aller drei Prinzipien gemacht werden konnte, zeigt Fig. 3. Sie wurde erhalten bei 6,8 cm Enddruck in Wasserstoff von 19^0 C, einem barischen Expansionsverhältnis 1,22, einem räumlichen Expansionsverhältnis 1,4 auf einer Hauff Ultrarapidplatte durch ein Mikroskopobjektiv von etwa 5,8 cm Brennweite und 1,4 cm Öffnung in 7 cm Objektabstand bei 4,3 facher Vergrößerung. Die nachträgliche Vergrößerung der Platte war dreimal. Die Reichweite in wasserdampfgesättigtem Wasserstoff berechnet sich[1] zu 1,7 mal der Reichweite in Luft. Die Restreichweite des α-Strahls

[1] K. Philipp, ZS. f. Phys. **17**, 23, 1923.

berechnet sich daraus an der photographierten Stelle zu etwa 5,5 cm in Luft. Die Vergrößerung der Tropfenabstände gegenüber denen in Luft von Normalbedingungen beträgt hier also das $4{,}3 \times 3{,}0 \times (76{,}0/6{,}8) \times 1{,}7 \times 1{,}07 = 260$ fache. Zum Vergleich ist in Fig. 2 eine Aufnahme gezeigt, welche in derselben Nebelkammer bei 23,7 cm Enddruck in Luft bei Photographie in Naturgröße und nachträglich dreifacher Vergrößerung der Platte erhalten wurde, also in einer etwa zehnfachen Vergrößerung der Normalabstände. Die Fig. 3 ergibt zunächst durch Auszählung der Nebeltröpfchen die Zahl der Ionenpaare. So wurden z. B. beim Auszählen von 8 cm Bildlänge für die einzelnen Zentimeter gefunden: 51, 57, 69, 56, 59, 60, 82, 53, das ergibt als Mittelwert für 1 cm Bahnlänge in

Fig. 3. α-Strahl-Nebelbahn in 260 facher Vergrößerung.

normaler Luft 16000 Ionenenpaare, eine Zahl, welche ungefähr mit der aus Messungen mit dem Kondensator festgestellten[1] übereinstimmt. Wir müssen nämlich nach C. T. R. Wilson[2] annehmen, daß bei dem relativ geringen barischen Expansionsverhältnis nur die negativen Ionen vom Wasserdampf ergriffen wurden.

Über die Zahl der Tröpfchen kann praktisch kein Zweifel bestehen, denn der Strahl ist in seiner ganzen Tiefe abgebildet, was besonders deutlich daraus hervorgeht (auf der hier gegebenen Abbildung nicht ersichtlich), daß die an der Grenze des Gesichtsfeldes liegenden Tröpfchen astigmatisch oder unscharf abgebildet werden. Würden aber hier wirklich positive und negative Ionen vom Wasserdampf ergriffen, so wäre

[1] H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 480, 1909.
[2] Proc. Roy. Soc. (A) **61**, 240, 1897.

die sich aus unseren Versuchen ergebende Ionenzahl pro Zentimeter α-Strahlbahnlänge völlig unverständlich.

Da der α-Strahl erst in den übersättigten Wasserdampf eintrat, so können die Ionen trotz der starken Diffusion bei diesen Drucken nicht weit von ihrem Entstehungsort abgebildet sein[1] und man kann, soweit es die nicht räumlich definierte Natur der Einzelaufnahme zuläßt, einen Schluß ziehen auf das Verhältnis der vom α-Strahl direkt und der durch herausgeschlagene Elektronen sekundär erzeugten Ionen. Wir finden auf zwei sekundäre Ionen etwa ein direktes. Die meisten der sekundären Elektronen sind so langsam, daß sie höchstens 1 bis 2 Gasmoleküle ionisieren können, man sieht jedoch, daß auch alle höheren Geschwindigkeiten vertreten sind. Die schnellsten, die sogenannten δ-Strahlen[2] von einigen Zehntel Millimeter Länge in normaler Luft, kann man nur in der zehnfachen Vergrößerung der Fig. 2 als Fäserchen beobachten, in Fig. 3 würden sie über 5 cm lang sein, sie sind natürlich dort nicht zu sehen, weil sie schon außerhalb des Gesichtsfeldes des Mikroskops herausreichen; ihrer Zahl nach spielen sie gegenüber den langsameren Elektronen keine Rolle. Berechnet man die vom α-Partikelchen zum direkten Herausschlagen eines Elektrons verausgabte Energie, so erhält man bei Berücksichtigung der Energieabnahme von etwa $0{,}8 \cdot 10^6$ Volt pro Zentimeter Bahnlänge und der Bildung von etwa 5400 direkten Ionenpaaren etwa 150 Volt, und berechnet ferner aus vorliegenden Messungen, daß zur Bildung eines Ionenpaares überhaupt (primär und sekundär) etwa 50 Volt vom α-Strahl vorausgabt werden müssen[3].

Der mittlere Durchmesser der α-Bahn-Säule ergibt sich zu etwa $1\,\text{cm}/260 = 4 \cdot 10^{-3}$ in Übereinstimmung mit einem Werte, den Jaffé[4] aus der Form der Sättigungskurve in Abhängigkeit von der Orientierung

---

[1] Die Ionenbeweglichkeit beträgt hier etwa $^1/_2$ m/sec, die mittlere Geschwindigkeit des Ions durch Diffusion wird hier schätzungsweise höchstens einige m/sec betragen. Schätzt man die Zeit, die bis zur räumlichen Fixierung des Ions durch ein Nebeltröpfchen verstreicht, größenordnungsweise zu $^1/_{10\,000}$ sec, so läge das Tröpfchen nicht mehr als $^1/_{10}$ mm vom Entstehungsort des Ions entfernt, wäre also auf unserer Fig. 3 um sehr selten mehr als 1 mm aus seiner wahren Lage verschoben. Daß diese Verschiebung nicht überschritten wird, sieht man an der Zusammengehörigkeit einiger Tröpfchen zu einer Sekundärelektronenbahn.

[2] J. Chadwick und Emeleus, Phil. Mag. **1**. 1, 1926; P. Auger, Journ. de phys. et le Rad. **7**. 65, 1926.

[3] C. T. R. Wilson fand l. c. S. 200 für β-Strahlen 93 Volt für ein primär ausgeschleudertes Elektron, 26 Volt pro Ionenpaar überhaupt. Für α-Strahlen ergeben sich aus Strommessungen 35 Volt zur Bildung eines Ionenpaars überhaupt.

[4] G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**. 303, 1913.

des elektrischen Feldes, vom Druck und der linearen Ionendichte berechnet hat.

Um genauere Resultate zu erhalten, sind Versuche mit stereoskopischer Photographie im Gange. Es sollen dadurch dann die Braggsche Kurve für den Einzelstrahl besonders auch am Ende der Reichweite, sowie die räumliche Anordnung der Tröpfchen studiert werden.

Herrn Prof. H. Geiger möchte ich für sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge bestens danken.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1927.

Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases.

II. Teil.

Von **E. Wertheimer** in Bielefeld.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1927.)

Das bereits früher erhaltene Resultat war eine einfache Beziehung zwischen der Temperatur und der Energie des Zusatzspektrums, welches sich bei einem Gase im absolut stabilen Zustand infolge der Stöße der Molekeln dem schwarzen durch die Gefäßwände entstehenden Spektrum überlagert, nämlich die Gleichung $u' = \varphi(v) \cdot T$, jedoch galt dies zunächst nur für ein stark verdünntes Gas. Es wird nunmehr gezeigt, daß die Gleichung allgemein gelten dürfte, und es wird für die Funktion (φ) der Ausdruck $\varphi(v) = \text{konst} \cdot T_S^z$ $(z = 6, 9, 12, 15)$ gefunden, wo die Größe (T_S) die zu dem betrachteten Volumen (v) gehörige Siedetemperatur bedeutet und der Exponent (z) von der Natur des Dampfes abhängt.

§ 1. Thermodynamische Formeln. Im ersten Teile der vorliegenden Arbeit[1] wurden einige neue thermodynamische Formeln angegeben, welche eine Umformung der Gleichgewichtsbedingung

$$\delta S = \frac{\delta E + p\,\delta v}{T} = 0 \tag{1}$$

darstellen. Sie veranschaulichen den thermodynamischen Zusammenhang zwischen der Temperatur und den verschiedenen Größen, in die sich die Gesamtenergie eines Gases einteilen läßt. Es sei gestattet, die Resultate, welche auf sicheren Erfahrungstatsachen beruhen, zusammenzustellen.

Auf Grund der Erfahrungstatsache, daß sich die Gesamtenergie (E) aus Körperenergie (U) und Strahlungsenergie $(v\,u)$ zusammensetzt, und der Erwägung, daß analog nicht nur ein mechanischer Druck (p_1), sondern auch ein Strahlungsdruck (p_2) vorhanden ist, wurde für die Beziehung (1) zunächst

$$\delta S = \frac{\delta (U + v\,u) + (p_1 + p_2)\,\delta v}{T} = 0 \tag{1a}$$

geschrieben.

Diese Gleichgewichtsbedingung wurde dann für die elastischen Größen (Index el) weiter umgeformt. Es wurde von der Erfahrungstatsache Gebrauch gemacht, daß für diese Größen bei allen, auch den mehratomigen Gasen nur die translatorische Bewegungsenergie in Betracht

[1] ZS. f. Phys. **38**, 675, 1926.

kommt und die von O. E. Meyer „Atomenergie“ genannte Größe einflußlos ist. Man erhielt [1]

$$\delta S_{el} = \frac{\delta(L + \Phi + E_0 + v u) + (p_1 + p_2)\delta v}{T} = 0. \qquad (1\,b)$$

Die Richtigkeit dieser Formel läßt sich in einfacher Weise nachweisen. Geht man zum idealen Grenzfall über [2] und vernachlässigt, wie in der kinetischen Theorie üblich, die Strahlungsgrößen, so erhält man die Formel dieser Theorie

$$\delta S = \frac{\delta(L + E_0) + p_1 \delta v}{T} = 0, \qquad (1\,c)$$

wie sie tatsächlich den betreffenden Betrachtungen zugrunde liegt.

Schließlich wurde noch die Erfahrungstatsache benutzt, daß das absolute Maximum der Entropie, auf dessen Untersuchung wir uns beschränken, nur dann vorhanden ist, wenn von den Wänden des Untersuchungsgefäßes, in dem sich das Gas befindet, schwarze Strahlung

$$\pi K = \frac{c}{4} a T^4 = \frac{c}{4} \int_0^\infty \frac{8 \pi \nu^3 h}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \; \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}} \qquad (2)$$

nicht nur in das Gefäß hineingelangt, sondern auch dauernd daraus zurückerhalten wird. Elektromagnetisch betrachtet, ist dies die nach der Maxwellschen Theorie erforderliche Randbedingung des Temperaturfeldes. Um sie thermodynamisch verwerten zu können, wurde wie folgt verfahren.

Es wurde entsprechend der ersten der beiden Lorentzschen Gleichungen

$$\text{rot}\, \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \cdot \dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}(\varrho\, \mathfrak{v}), \qquad (3)$$

$$\text{rot}\, \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \cdot \dot{\mathfrak{H}} \qquad (3\,a)$$

Strahlungsenergie und Strahlungsdruck in zwei Teile

$$u = u_0 + u',$$
$$p_2 = \pi_0 + \pi'$$

[1] Bezüglich der Strahlungsgrößen der Formeln (1a) und (1b), vgl. l. c. S. 687 und 691.

[2] Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., § 132, wonach dieser Fall durch $\Phi = 0$ zu definieren ist.

geteilt. Der erste Teil der Strahlungsenergie ist dann durch die Gleichung (2) bestimmt. Die sich hieraus ergebende Größe

$$u_0 = a\,T^4 \tag{2a}$$

entsteht durch die schwarzen Wände des Gefäßes und ist ebenso wie der daraus resultierende Druck (π_0) unabhängig von der Natur des Gases. Der zweite Teil, das individuelle Temperaturspektrum (u') und der Druck (π'), entstehen durch das Vorhandensein und die translatorischen Bewegungen der Molekeln. Es wurde gezeigt, daß sich die Größe (u') aus höchstens drei Teilen

$$u' = u'_1 + u'_3 + u'_4$$

zusammensetzt, wovon die eine oder andere Größe möglicherweise auch Null oder negativ sein kann. Es stellt u'_1 die Strahlungsenergie dar, welche durch das Eigenvolumen der Molekeln entsteht, u'_3 die Strahlungsenergie, welche durch die translatorischen Bewegungen in dem Temperaturfeld hervorgerufen wird, und u'_4 die Strahlungsenergie, welche den Stößen der Molekeln gegen die Grenzwände und die anderen Molekeln, d. h. also den Bewegungsstörungen der Molekeln ihre Entstehung verdankt. Indem man auch den Strahlungsdruck entsprechend einteilt, erhält man nunmehr die Bedingung

$$\delta S_{el} = \frac{\delta(L + \Phi + E_0 + v u_0 + v u'_1 + v u'_3 + v u'_4) + (p_1 + \pi_0 + \pi'_1 + \pi'_3 + \pi'_4)\delta v}{T} = 0, \tag{1d}$$

welche für die elastischen Größen an die Stelle der thermodynamischen Beziehung (1) gesetzt werden soll. Man hat demnach diese Gleichgewichtsbedingung (1d) und die Gleichung (2a) als thermodynamische Grundlagen für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Temperatur und den verschiedenen elastischen Energiegrößen.

§ 2. Stefan-Boltzmannsches und Rayleighsches Strahlungsgesetz. Zur weiteren Behandlung des Problems stehen die bekannten Gesetzmäßigkeiten zur Verfügung, welche empirisch über das Verhalten der Gase aufgefunden sind und in den Zustandsgleichungen zur Darstellung gelangen. Zunächst wurde die auffallendste dieser Gesetzmäßigkeiten ins Auge gefaßt, nämlich die Tatsache, daß alle Substanzen bei hinreichender Verdünnung sehr angenähert die Gasgleichung

$$p v = \frac{R T}{M} \tag{4}$$

erfüllen. Die üblichen rein kinetischen Betrachtungen, welche zu der Gleichung

$$p v = \frac{2}{3} L \tag{4a}$$

führen, blieben unverändert bestehen. Dagegen erschien die bisherige theoretische Begründung der Erfahrungsgleichung

$$L = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{M} \tag{4b}$$

deswegen nicht mehr zulässig, weil sie auf der Beziehung (1c) beruht. Sie ist durch eine andere zu ersetzen, die mit der Gleichgewichtsbedingung (1d) und mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz (2a) verträglich ist. Hierzu war es erforderlich, Anschauungen über die intramolekularen Vorgänge, die sich bei elastischen Stößen abspielen, auszubilden. Es wurden die folgenden vier Hypothesen aufgestellt.

1. Die Molekeln des betrachteten Gases sollen entsprechend den Bohrschen Anschauungen aus positiv und negativ geladenen Teilchen bestehen.

2. Wenn ein derartiger Mikrokosmos „elastisch" gegen eine feste Wand oder gegen einen gleichartigen anderen Mikrokosmos stößt, so entsteht eine Deformation der Molekel, d. h. die Teilchen werden relativ zueinander aus ihrer durch die erste Bohrsche Quantenbedingung fixierten Gleichgewichtslage, in die sie spontan zurückstreben, verschoben. Hiermit ist nicht nur ein elastischer, sondern auch ein elektrodynamischer Prozeß (ein Strahlungsprozeß) verknüpft, welch letzterer von der Geschwindigkeit der Verschiebung abhängt.

Diese beiden Hypothesen (1 und 2) waren wesentlich. Sie postulierten einen Zusammenhang zwischen den Größen (L und u_4'), d. h. eine Wechselwirkung zwischen der Bewegungsenergie und derjenigen Strahlung, welche infolge der Bewegungsstörungen der Molekeln entsteht. Man konnte demnach die Beziehung

$$L = f(v, u_4') \tag{5}$$

ansetzen.

3. Dagegen war die dritte Hypothese, welche über diesen Vorgang eine spezielle Aussage macht, nicht wesentlich. Sie lautete, daß die Frequenz der emittierten Strahlung bei einer Umwandlung von kinetischer Energie (ΔL) in Strahlungsenergie durch das Einsteinsche Gesetz

$$\Delta L = h\nu \tag{6}$$

bestimmt sein soll. Man kann diese Hypothese fallen lassen, falls sie nicht zulässig erscheint.

4. Schließlich wurde angenommen, daß die Menge der bei einem Stoß emittierten Strahlungsenergie in gleichem Tempo mit der Bewegungsenergie anwächst. Diese Hypothese ist wohl kaum streng gültig. Es

genügt jedoch für unsere Betrachtungen, wenn die Abweichungen nicht größer sind, als die tatsächlichen empirischen Abweichungen der realen Gase vom idealen Grenzfall.

Auf Grund der vorstehenden Hypothesen wurde für ein stark verdünntes Gas, bei dem die inneren Zusammenstöße der Molekeln untereinander vernachlässigt werden können, die partielle Differentialgleichung der Gleichung (5)

$$\left(\frac{\partial L}{\partial u_4'}\right)_v = \frac{L}{u_4'} \tag{5a}$$

erhalten, woraus sich durch Verbindung mit der Erfahrungsgleichung (4 b) alsdann

$$u_4' = \varphi(v) \cdot T \tag{7}$$

ergab. Indem man für die gesamte Strahlungsenergie

$$u = u_0 + u_4' = a T^4 + \varphi(v) \cdot T \tag{8}$$

erhielt, gelangte man zu der folgenden Anschauung.

Während durch die schwarzen Wände des Gefäßes ein schwarzes Spektrum entsprechend dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz emittiert wird, entsteht durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzflächen ein weißes Spektrum, dessen Energie bei konstantem Volumen analog dem Rayleighschen Gesetz der absoluten Temperatur proportional ist. Da sich die beiden Spektren nach Gleichung (8) überlagern, ergab sich demnach, daß die beiden Strahlungsgesetze, welche bisher sich gegenseitig auszuschließen schienen, nebeneinander bestehen. Die Erfahrung schien ferner zu zeigen, daß schwarzes und weißes Spektrum voneinander unabhängig sind[1]. Dies gestattete, die thermodynamische Beziehung (1 d) in folgende zwei Teile zu zerlegen:

$$\delta S_0' = \frac{\delta(v u_0 + v u_1' + v u_3') + (\pi_0 + \pi_1' + \pi_3')\delta v}{T} = 0, \tag{1e}$$

$$\delta S_{el}' = \frac{\delta(L + \Phi + E_0 + v u_4') + (p_1 + \pi_4')\delta v}{T} = 0. \tag{1f}$$

Es kann zwar dieses aus der Erfahrung gewonnene Resultat nicht als völlig gesichert bezeichnet werden. Es bildet jedoch offenbar die Frage, ob die thermodynamische Zerlegung entsprechend den Beziehungen (1 e) und (1 f) zulässig ist, den Schlüssel zu dem Problem des Zusammenhanges zwischen der Temperatur und den verschiedenen Energiegrößen eines Gases.

[1] Vgl. l. c. S. 690 und 704.

Eine weitere bemerkenswerte Beziehung erhielt man, indem man gemäß der Hypothese (3) das Einsteinsche $h\nu$-Gesetz als gültig annahm. Dann verschiebt sich das weiße Spektrum bei konstantem Volumen mit wachsender Temperatur in der Weise, daß für jede Wellenlänge (λ) die Gleichung

$$\lambda T = \text{konst} \tag{9}$$

gilt.

Es wurde nun bereits l. c. darauf hingewiesen [1], daß es vor Inangriffnahme einer theoretischen Behandlung der Gleichungen (1 e) und (1 f) wünschenswert erscheint, zu untersuchen, ob die zunächst für ein stark verdünntes Gas erhaltenen Gleichungen (7) und (8) für den allgemeinen Fall eines beliebigen Gases gültig bleiben und welche analytische Form die Funktion (φ) besitzt. Diese Untersuchung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Offenbar handelt es sich hierbei um zwei verschiedene Probleme, nämlich um die Fragen, wie sich das schwarze Spektrum und wie sich das weiße Spektrum beim Übergang zu einem beliebigen Gas ändert.

Mit dem schwarzen Spektrum wollen wir uns nur ganz kurz beschäftigen. Wir nehmen hierzu einmal an, die Molekeln umkreisten sich ebenso wie die Himmelskörper auf geschlossenen Kurven, wie es an und für sich nach den Gesetzen der Mechanik möglich wäre. Dann würden die Stöße untereinander und gegen die Grenzfläche fortfallen und das weiße Spektrum (u_4') wäre nicht vorhanden. Es würde jedoch bei einem absolut stabilen Zustand nach wie vor schwarze Strahlung entsprechend der Randbedingung (2) von den Wänden ausgehen müssen, so daß die räumliche Strahlung durch die Gleichung

$$u_0' = a T^4 + u_1' + u_3' \tag{10}$$

darzustellen ist. Um die Größen (u_1' und u_3') zu ermitteln, muß man von dem in der Dispersionstheorie behandelten Fall der irreversiblen Strahlung zum Fall der reversiblen Strahlung übergehen [2]. Dieses Problem liegt außerhalb des Rahmens unserer Betrachtungen, da sich hierüber aus den Zustandsgleichungen der Gase nichts entnehmen läßt [3].

Dagegen stehen uns zur Untersuchung des weißen Spektrums (u_4') außer der Gasgleichung noch weitere bekannte Gesetzmäßigkeiten der Gase zur Verfügung. Uns werden im folgenden hauptsächlich zwei

[1] S. 700.

[2] Vgl. auch l. c. S. 682.

[3] Literaturangaben über derartige Untersuchungen bei Adolf Smekal, ZS. f. Phys. **37**, 319, 1926.

interessieren: erstens die Erfahrungstatsache, daß sich der spezielle Fall des Sättigungszustandes in erster Annäherung durch die van der Waalssche Dampfdruckformel

$$\ln \frac{p_S}{p_{kr}} = f\left\{1 - \frac{T_{kr}}{T_S}\right\} \tag{4c}$$

darstellen läßt; und zweitens die Erfahrungstatsache, daß die Isochoren eines Dampfes (angenähert) gerade Linien sind, wie es in der van der Waalsschen Gleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{M(v-b)} \tag{4d}$$

zum Ausdruck kommt. Das weiße Spektrum (u'_4) muß demnach im allgemeinen Falle durch eine Formel dargestellt werden, die mit den Gleichungen (4c) und (4d) verträglich ist.

§ 3. Das Sättigungsgesetz. Bei der Ableitung der Gleichung (7) wurde die Gültigkeit der Gasgleichung (4) für den betrachteten Zustand vorausgesetzt. Wenn man zum allgemeinen Fall übergehen will, hat man die Gasgleichung durch die van der Waalssche Gleichung (4d) zu ersetzen, welche jedoch streng nur für $v = \infty$ in die Gasgleichung übergeht[1]. Außer diesem idealen, also fiktiven Grenzfall hat man für ein jedes spezifisches Volumen noch einen tatsächlich existierenden, also realen Grenzfall, nämlich den des gesättigten Dampfes. Man gelangt zu ihm, indem man das Gas bei konstantem Druck oder konstanter Dichte abkühlt oder es isotherm komprimiert[2]. Bei graphischer Darstellung, z. B. im (p, T-) Diagramm, bilden die betreffenden Zustände die Grenzkurve des Dampfzustandes[3]. Diese Erscheinung, die bei sämtlichen Substanzen vorhanden ist, möge als Sättigungsgesetz bezeichnet werden.

Der Sättigungszustand ist nun erfahrungsgemäß durch eine merkwürdige mathematische Eigenschaft ausgezeichnet. Während für alle ungesättigten und übersättigten Zustände zur Darstellung einer Beziehung zwischen verschiedenen Zustandsgrößen für eine gegebene Substanz (A) Gleichungen von der Form

$$X = f(Y, Z) \tag{11}$$

anzusetzen sind, hat man für den Sättigungszustand generell Gleichungen von der Form

$$X_S = F(Y_S). \tag{11a}$$

---

[1] Außerdem auf der hier nicht interessierenden Boylekurve.

[2] Vorausgesetzt, daß die konstant gehaltene Größe unter dem kritischen Wert liegt.

[3] Auf der anderen Seite der Grenzkurve liegen nur die metastabilen übersättigten Dampfzustände, deren Untersuchung hier nicht vorgenommen wird.

Beispielsweise genügt für die Substanz (H_2O) die Angabe der Siedetemperatur ($T_S = 373$), um den Sättigungsdruck ($p_S = 1$ Atm.) eindeutig festzulegen, wie es mathematisch in der Gleichung der Dampfdruckkurve

$$p_S = F(T_S) \tag{12}$$

zum Ausdruck kommt. Diese Erfahrungstatsache, von der auch in der Thermodynamik Gebrauch gemacht wird[1], ermöglicht es, die analytische Form der Funktion (φ) der Gleichung (7) zu ermitteln.

Die theoretischen Grundlagen erhält man am einfachsten durch die Überlegung, daß auch für die Größe (u'_4) die Beziehung (11a) gültig ist und deshalb ohne weiteres die Gleichung

$$u'_{S4} = \psi(T_S) \tag{13}$$

angesetzt werden darf. Besitzt nun der gesättigte Dampf ein großes spezifisches Volumen, so gilt für ihn erfahrungsgemäß auch die Gasgleichung (4) und demnach die Gleichung (7). Man hat alsdann

$$u'_{S4} = \psi(T_S) = \varphi(v) \,.\, T_S, \tag{13a}$$

woraus bei Kenntnis der Funktion (ψ) die Funktion (φ) zu entnehmen ist. Beispielsweise erhält bei normal gesättigtem Wasserdampf die vorstehende Gleichung die folgenden Zahlenwerte

$$u'_{S4} = \psi(373) = \varphi(1674) \,.\, 373,$$

da 1674 cm^3 das zur Siedetemperatur (373) gehörige spezifische Volumen ist. Die einzige Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (13) ist, daß entsprechend der Hypothese (2) des vorigen Paragraphen das weiße Spektrum (u'_4) überhaupt existiert.

Nach dieser Hypothese (2) ist nun mit jedem Stoß einer Molekel gegen eine Gefäßwand ein Strahlungsprozeß verknüpft, dessen Intensität von der Wucht des Stoßes abhängt. Betrachtet man den gesättigten Dampf als zyklisches System im Helmholtzschen Sinne, so sind in jedem Moment pro Flächeneinheit der Grenzfläche eine bestimmte Zahl stoßender (deformierter) Molekeln vorhanden, deren Wucht in einem durch das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bestimmten Bereich gelegen hat. Durch dieselben Größen ist auch der Sättigungsdruck bestimmt. Hiermit ist der Weg gegeben, der zur Ermittlung der Funktion (ψ) der Gleichung (13) führen kann. Man sucht den Zusammenhang zwischen p_S und u'_{S4}, d. h. die analytische Form der Gleichung

$$u'_{S4} = \chi(p_S) \tag{14}$$

[1] Vgl. M. Planck, Thermodyn. 6. Aufl. § 174. Zum Beispiel erscheint in der Clausius-Clapeyronschen Gleichung der totale Differentialquotient dp_S/dT_S.

auf und benutzt dann die empirisch bekannten Gesetzmäßigkeiten, welche zwischen Druck (p_S) und Siedetemperatur (T_S) bestehen, speziell die einfache Formel (4c), um zur Funktion (ψ) zu gelangen.

Es sei gestattet, noch auf folgende bemerkenswerte Tatsache hinzuweisen:

Bekanntlich ist der Verlauf der Dampfdruckkurve (12) für jede Substanz verschieden und kann als kinetisches Charakteristikum der betrachteten Substanz bezeichnet werden[1]. Da nun jedem Werte von p_S ein ganz bestimmter Wert von u'_{S4} zugeordnet ist, so ist auch gleicherweise der Verlauf der Gleichung (13) ein Charakteristikum, und zwar das elektromagnetische Charakteristikum der betreffenden Substanz. Das weiße Spektrum (u'_4) geht demnach, wenn man das Gas bei konstantem Volumen bis zur Sättigung abkühlt, in das charakteristische Temperaturspektrum (u'_{S4}) der Substanz über. Bei Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes (6) erfolgt dies durch spektrale Verschiebung entsprechend der Gleichung (9).

§ 4. Zur Theorie einer isolierten gesättigten Phase. In vorigen Paragraphen wurde von der Erfahrungstatsache Gebrauch gemacht, daß einem jeden Wert der Siedetemperatur (T_S) einer gegebenen Substanz ein bestimmter Wert des Sättigungsdruckes (p_S) zugeordnet ist. Man kann diese Werte, wie es hier geschah, mit dem Index (S) versehen, um sie äußerlich als Sättigungsgrößen kenntlich zu machen. Aber dies ist gar nicht notwendig. Immer dann und nur dann, wenn zwischen zwei Zustandsgrößen der Substanz streng eine Gleichung von der Form (11a)

$$X = F(Y)$$

besteht, müssen es Sättigungswerte sein. Fügt man noch die Forderung

$$v > v_{kr} \tag{15}$$

hinzu, so ist es spezieller die dampfförmige Phase. Ein besonderer Hinweis, wie man ihn häufig in der Literatur findet, daß es sich bei Gleichungen von der Form (11a), z. B. bei der Dampfdruckformel, um Sättigungsgrößen handelt, ist überflüssig, wenigstens, wenn es sich um den gasförmigen Zustand handelt[2]. Merkwürdigerweise ist die Tatsache,

[1] Zum Beispiel existiert nur eine einzige Substanz, deren normaler Siedepunkt bei 100° C liegt, nämlich H_2O.

[2] Bei festen und flüssigen Zuständen kann man bekanntlich von der strengen Theorie absehen und die Abhängigkeit mancher Zustandsgrößen vom spezifischen Volumen vernachlässigen. Dann erhält man Gleichungen von der Form (11a) ganz allgemein. In diesem Falle wird es sich empfehlen, Sättigungsgrößen als solche zu kennzeichnen.

daß durch die Beziehungen (11a) und (15) der Sättigungszustand des Dampfes eindeutig bestimmt ist, in der kinetischen Theorie der Gase nicht beachtet worden, wodurch eine wesentliche Lücke in dieser Theorie vorhanden ist. Es sei gestattet, dies an einem praktischen Beispiel nachzuweisen. Der Einfachheit halber soll hierbei von der kinetischen Gleichung (4) Gebrauch gemacht werden.

Wir betrachten Wasserdampf vom spezifischen Volumen 1674 cm^3, dem erfahrungsgemäß die Siedetemperatur 373° abs. und nach Gleichung (4) die Bewegungsenergie 62 cal pro Gramm zugeordnet ist[1]. Dann gelten hierfür die folgenden Beziehungen:

$$L = f(v, p) = f(1674, p) > 62 \text{ cal für ungesättigte Zustände,} \quad (11\,c)$$
$$L = F(v) = F(1674) = 62 \text{ cal für den Sättigungszustand,} \quad (11\,d)$$
$$L = f(v, p) = f(1674, p) < 62 \text{ cal für übersättigte Zustände,} \quad (11\,e)$$

wobei die Frage offen bleibt, ob die Funktion (f) der Gleichungen (11c) und (11e) ein und dieselbe Form besitzt. Die durch die Gleichungen dargestellten Zustände haben reale Bedeutung, da sich auch die übersättigten Zustände experimentell herstellen lassen. Sie lassen sich durch Abkühlung bzw. Erwärmung des Untersuchungsgefäßes stetig ineinander überführen, ohne daß bei Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaßregeln eine Kondensation des Dampfes erfolgt.

Die Gleichungen (11c) bis (11e) sagen nun aus, daß auf der Isochoren ($v = 1674$) die Bewegungsenergie im allgemeinen noch von einer zweiten Variablen (p) abhängt, daß aber ein ausgezeichneter Wert (62 cal) existiert, der hiervon eine Ausnahme bildet. Kinetisch betrachtet wird durch die Gleichung (11d) verlangt, die Bewegungsenergie eines gegebenen Vielkörpersystems (H_2O) aus der Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit zu berechnen. Hierzu tritt noch gemäß der Gleichung (11e) die Aufgabe, eine kinetische Erklärung für die Tatsache zu geben, daß bei einem kleineren Werte der Bewegungsenergie das Vielkörpersystem in einen metastabilen Zustand gerät.

Wie man sieht, handelt es sich hierbei um rein kinetische Probleme[2], welche in der kinetischen Theorie nicht behandelt werden, so daß sich

[1] Jedenfalls hat die Bewegungsenergie des normal gesättigten Wasserdampfes einen ganz bestimmten Wert. Ob dieser 62 cal ist, wie er sich aus der Gleichung (4) errechnet, oder größer oder kleiner ist, ist für die Betrachtungen ganz unwesentlich.

[2] Das heißt um Zusammenhänge zwischen v, p und L. Die Frage des thermischen Zusammenhanges zwischen diesen Größen und der Temperatur scheidet dabei ganz aus.

in dieser Theorie tatsächlich eine Lücke befindet. Es fehlen die Gesetze einer isolierten gesättigten dampfförmigen Phase, wie bereits vom Verfasser in zwei früheren Arbeiten gezeigt wurde[1]. Da diese Gesetze im folgenden benötigt werden, sei gestattet, die betreffenden Anschauungen noch einmal, und zwar in anderer Form zu entwickeln.

§ 5. Kinetische Diskussion des Sättigungsgesetzes. Wir gehen von der Entropiebedingung (1 f)

$$\delta S_{el} = \frac{\delta (L + \Phi + E_0 + v u_4') + (p_1 + \pi_4') \delta v}{T} = 0$$

aus, sehen von der Wechselwirkung zwischen Bewegungsenergie und Strahlungsenergie sowie von dem Zusammenhang zwischen Strahlungsenergie und Temperatur ab, so daß die Strahlungsgrößen und die Temperatur in Fortfall kommen und untersuchen das Gleichgewicht des Vielkörpersystems der N Molekeln, die sich in einem geschlossenen Gefäß befinden mögen. Dann schreibt sich die Energiegleichung für die elastischen Größen dieses Vielkörpersystems[2]

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}\sum^{N} m w^2 - \frac{1}{2} G \sum_{a}^{N}\sum_{b}^{N} \frac{m_a \cdot m_b}{r^n} + E_0 &= U \quad (a \text{ nicht } b) \\ L + \Phi + E_0 &= U \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

und Gleichgewicht ist vorhanden, wenn die einzelnen Zustandsgrößen im Mittel konstant geworden sind. Dies gilt ganz allgemein für alle Gase und Dämpfe.

Handelt es sich um den speziellen Fall des Sättigungszustandes, so hat man ferner nach der Gleichung (11 d) für eine gegebene Substanz (A)

$$L_S = F(v),$$

demnach allgemein

$$L_S = F(v, A). \qquad (17)$$

Es ist zu erklären, wie die Bewegungsenergie des Vielkörpersystems durch die Anzahl Teilchen in der Raumeinheit bestimmt sein kann. Erfahrungsgemäß ist es ein Schwellenwert, nämlich der kleinste Wert, bei welchem das Vielkörpersystem in der gegebenen Dichte ($1/v$) absolut stabil existenzfähig ist.

Es sind a priori zwei Erklärungen möglich, die ohne weiteres zur van der Waalsschen Theorie bzw. zur Quantentheorie führen.

---

[1] ZS. f. Phys. **10**, 252, 1922; ZS. f. phys. Chem. **104**, 203, 1923, Einleitung und zweiter Teil.

[2] Vgl. hierzu ZS. f. Phys. **38**, 688, 1926, speziell Anm. 4.

Zur van der Waalsschen Anschauung gelangt man durch die Erwägung, daß die Bewegungsenergie L_S, die sich aus N quadratischen Gliedern zusammensetzt, notwendig einen kleinsten positiven Wert haben muß, der wegen der auf den freien Weglängen durch die Anziehungskräfte erfolgenden Änderungen der Einzelglieder noch vom spezifischen Volumen abhängen wird. Da die Größe G von der Substanz (A) abhängig ist, hat man dann

$$L_S = F(v, G). \tag{17a}$$

Die intramolekulare Energie (E_0) ist nur insoforn von Einfluß, als sie den Wert von G bestimmt und kann in der Energiegleichung (16) fortgelassen werden (klassische Theorie).

Es läßt sich nun aus einer bekannten Erfahrungstatsache entnehmen, daß diese einfache Anschauung nicht richtig sein kann, wenn man nämlich die uns im folgenden interessierende Frage der Bahnkurven aufwirft. Hält man bei einem Vielkörpersystem das Volumen, demnach die Funktion Φ der Gleichung (16) konstant, und verkleinert die Bewegungsenergie, das ist die Funktion L, bis auf den kleinstmöglichsten Wert, so ist nach den Gesetzen der Mechanik zu erwarten, daß sich die Einzelkörper in der Hauptsache auf elliptischen (geschlossenen) Kurven umkreisen, und zwar speziell bei großem Abstand der Körper voneinander. Dies ist jedoch bei einem gesättigten Dampfe nicht der Fall, wie aus der Tatsache, daß er bei großem spezifischen Volumen sehr angenähert die Gasgleichung erfüllt, zu entnehmen ist.

Zu geradlinigen bzw. hyperbolischen Kurven kann man nur dadurch gelangen, daß man eine quantentheoretische Hypothese aufstellt, und zwar genügt die Annahme, daß die Größe E_0 der Gleichung (18) durch die erste Bohrsche Quantenbedingung bestimmt sein soll. Es ist dann[1]

$$E_0 = -N\frac{h\omega}{4\pi}, \tag{18}$$

wenn man nach dem Vorbild von Planck und O. Stern das einfachste Atommodell, im vorliegenden Falle das H-Atom, ins Auge faßt. Man hat jetzt nicht mehr die klassischen Billardkugeln, sondern eine Art von rotierenden Doppelkreiseln, denen eine unveränderliche Rotationsenergie eingeprägt ist.

Anstatt nun theoretisch die Frage aufzuwerfen, was bei dem Zusammenstoß zweier derartiger Kreisel passiert und ob und auf welche

[1] Phys. ZS. **27**, 771, 1926. Die erste Bohrsche Quantenbedingung bringt die für die Entropiekonstante erforderliche Größe h in die Betrachtungen hinein. Vgl. ferner ZS. f. phys. Chem. **104**, 221—228, 1923.

Weise sich ein Gleichgewicht zwischen der intramolekularen Rotationsenergie und der translatorischen Bewegungsenergie herstellen kann, wollen wir von einem Resultat Gebrauch machen, das vom Verfasser in der eben zitierten Arbeit[1] abgeleitet wurde.

Wie von K. F. Herzfeld gezeigt wurde, gilt für die Teilchenzahl pro Volumeneinheit für ein ideales einatomiges Gas bei Koexistenz mit einer festen Phase bei hinreichend tiefen Temperaturen die Beziehung

$$n = \frac{N}{V} = \left\{\frac{2\pi m k T}{h^2}\right\}^{3/2} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}. \tag{19}$$

Bei der Ableitung wird von der kinetischen Gleichung (4) Gebrauch gemacht. Ersetzt man rückwärts wieder T durch L, so hat man anstatt einer thermischen Gleichung eine rein kinetische Beziehung zwischen L_S und dem Volumen, wie sie hier zur Diskussion steht. Setzt man nun voraus, daß das betrachtete Gas aus Bohrschen Atomen besteht, so läßt sich die Gleichung (19) umformen. Man erhält, unter Berücksichtigung, daß bei H-Atomen Atomvolumen und spezifisches Volumen identisch sind,

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{\pi^{3/2}} \cdot \left\{\frac{{}^2/_3 L_S}{W_1}\right\}^{3/2} \cdot \frac{e^{-\frac{\lambda_0}{{}^2/_3 L_S}}}{v_f}, \tag{19a}$$

wo W_1 die intramolekulare Rotationsenergie der ponderablen Teilchen (der Atomkerne) bedeutet und durch die Gleichung

$$W_1 = \frac{m'}{M' + m'} \cdot N \cdot \frac{h\omega}{4\pi} = 167 \text{ cal} \tag{18a}$$

gegeben ist. Indem auf diese Weise die chemische Konstante durch die Größe (W_1) ersetzt ist, gelangt man zu der folgenden Anschauung.

Anstatt den abstrakten Begriff des Phasenvolumens oder der Größe des Elementargebietes zu benutzen, kann man sagen, daß der kleinste Wert der Bewegungsenergie außer von der Wirkung der Anziehungskräfte von der Rotationsenergie der Zentralkörper der Atome abhängt. Indem bei den Zusammenstößen zweier Atomkerne eine Wechselwirkung zwischen dieser Energie und der Bewegungsenergie stattfindet, kann die Bewegungsenergie bei gegebenem spezifischen Volumen nicht unter einen ganz bestimmten Betrag sinken. Der Betrag ist erfahrungsgemäß so groß, daß nur hyperbolische, keine elliptischen Kurven entstehen. In der Energiegleichung (16) läßt sich nunmehr die Größe (E_0) durch die Größe (W_1) ersetzen und anstatt der Gleichung (17a) erhält man

$$L_S = F(v, W_1). \tag{17b}$$

[1] Siehe Anmerkung auf voriger Seite.

Wie man sieht, genügt die bereits in § 2 aufgestellte Hypothese, daß die Substanz aus Bohrschen Atomen bestehen soll, um das Sättigungsgesetz zu erklären[1].

Wir haben nun noch den eingangs dieses Paragraphen ausgeschalteten Zusammenhang zwischen der Strahlungsenergie und der Bewegungsenergie zu berücksichtigen.

Da der Sättigungsdruck (p_S) durch die Bewegungsenergie (L_S) erzeugt wird und jedem Wert von p_S ein Wert von u'_{S4} zugeordnet ist, wie in § 3 gezeigt wurde, so hat man analog der Gleichung (17 b) auch

$$p_S = f(v, W_1) \tag{17 c}$$

und

$$u'_{S4} = \omega(v, W_1). \tag{17 d}$$

Es sind demnach sowohl die Dampfdruckkurve als auch das charakteristische Temperaturspektrum (u'_{S4}) von der Rotationsenergie der Atomkerne abhängig.

Die analytische Form der Gleichungen (17 b, 17 c und 17 d) dürfte angesichts der komplizierten kinetischen Vorgänge in einem Vielkörpersystem wohl kaum zu ermitteln sein[2]. Wir müssen uns deshalb mit den obigen Feststellungen begnügen.

Dagegen scheint a priori Aussicht zu sein, den Zusammenhang zwischen der Strahlungsenergie (u'_{S4}) und der Siedetemperatur (T_S) zu finden, weil dabei die Gesetze eines mechanischen Vielkörpersystems nicht in Betracht kommen. Es ist dies das in § 2 aufgestellte Problem, für welches in § 3 bereits der einzuschlagende Weg angegeben wurde. Hiermit wollen wir uns im nächsten Abschnitt beschäftigen.

§ 6. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände. Als theoretische Grundlage für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Strahlungsenergie und der Siedetemperatur eines gesättigten Dampfes dient die Erkenntnis, daß zwischen den Zustandsgrößen der Gleichung (14)

$$u'_{S4} = \chi(p_S)$$

ein unmittelbarer Zusammenhang besteht und ebenso ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Größen der Gleichung (13)[3]

$$u'_{S4} = \psi(T_S).$$

---

[1] Bezüglich der Erklärung der spontanen Kondensation und Verdampfung vgl. ZS. f. phys. Chem. **104**, 228, 1923.

[2] Die Gleichung (19 a) ist keine Energiegleichung, sondern die Gleichgewichtsbedingung zwischen den beiden Phasen (g und f) bei hinreichend tiefen Temperaturen.

[3] Vgl. l. c. S. 676—677.

Als empirische Grundlage hat man die Gesetzmäßigkeiten der Dampfdruckkurve [Gleichung (12)]

$$p_s = F(T_s),$$

im speziellen das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, zur Verfügung. Wir gehen in der Weise vor, daß wir zunächst die analytische Form der Gleichung (14) aufsuchen, sodann eine Dampfdruckformel, welche so gebaut ist, daß sie mit dieser Gleichung (14) verträglich ist, und schließlich durch die Kombination der beiden Gleichungen die gesuchte Gleichung (13) ableiten.

Um die analytische Form der Gleichung (14) zu erhalten, machen wir von den Überlegungen des ersten Teiles dieser Arbeit[1] Gebrauch. Darnach steht die elastische, durch den Druck meßbare Wirkung der Stöße gegen die Grenzfläche zu ihrer elektrodynamischen, durch die Größe (u_4') gegebenen Wirkung bei konstantem Volumen in einem bestimmten Verhältnis. so daß man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u_4'}\right)_v = \frac{p}{u_4'} = \text{const bei gleichem mittleren Inzidenzwinkel}$$

erhielt. Bei konstantem v wird sich der Inzidenzwinkel nur sehr langsam ändern, da die nach dem Kapitel 5 ohnedies bereits hyperbolischen oder nahezu geradlinigen Kurven bei einer Vergrößerung der Bewegungsenergie nur langsam einen immer mehr geradlinigen Charakter anzunehmen streben. Ändern sich dagegen infolge einer Variation des spezifischen Volumens auch die Anziehungskräfte, so ändert sich auch der mittlere Inzidenzwinkel, weil sich die Wahrscheinlichkeit einer senkrechten bzw. streifenden Inzidenz ändert[2] und damit bleibt das Verhältnis der elastischen und elektrodynamischen Wirkung der Stöße nicht mehr konstant. Man hat demnach

$$\frac{dp}{du_4'} = \frac{p}{u_4'} = q = q\,(v) \tag{20}$$

und für den Sättigungszustand

$$u_{s4}' = \frac{1}{q} \cdot p_s, \tag{21}$$

wo die Elastitzitätszahl (q) noch vom spezifischen Volumen abhängt[3]. Dies ist der Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdruck und der

[1] l. c. S. 695—699; speziell Gleichung 30.

[2] Vgl. die Horstmannschen Anschauungen, wiedergegeben bei O. E. Meyer, Gastheorie, 2. Auflage, S. 114.

[3] Die Größe q ist dimensionslos, da

$$[p] = \left[\frac{\text{Druck}}{\text{cm}^2}\right] = [u] = \left[\frac{\text{Energie}}{\text{cm}^3}\right].$$

Strahlungsenergie, soweit sie durch die Stöße der Molekeln gegen die Grenzfläche entsteht.

Wir haben nun noch die Wirkung der inneren Zusammenstöße der Molekeln untereinander zu berücksichtigen.

Denken wir zunächst, ebenso wie im ersten Teil dieser Arbeit[1], daß es sich nicht um Molekeln, sondern um Kathodenstrahlen handelte und diese nicht nur gegen die Grenzfläche flögen, sondern auch untereinander kollidierten, so würde außer der Strahlung, welche an der Grenzfläche entsteht, auch infolge der inneren Zusammenstöße Strahlung in dem Untersuchungsgefäß vorhanden sein. Ebenso wird bei den Molekeln infolge der inneren Stöße eine Zusatzstrahlung entstehen, während durch diese Stöße ein mechanischer Druck gegen die Grenzfläche nicht ausgeübt wird. Die gesamte Strahlungsenergie (u'_{S4}) setzt sich demnach aus zwei Teilen zusammen, von denen — wenigstens bei einem Dampf — wohl ungestörte Superposition angenommen werden darf[2]. Indem man nach der allgemeinen Regel (11 a) auch den zweiten Teil als Funktion von p_S darstellt, nimmt die Gleichung (21) nunmehr die Form an

$$u'_{S4} = \frac{1}{q} \cdot p_S + \frac{1}{q} \cdot f(p_S). \tag{21 a}$$

Schreibt man hierfür zur Vereinfachung

$$u'_{S4} = \frac{1}{q} \{p_S + f(p_S)\}, \tag{21 b}$$

so liegt noch die Voraussetzung vor, daß sich die Elastizitätszahl (q) bei einer Variation des spezifischen Volumens bei den äußeren und inneren Zusammenstößen in gleicher Weise ändert. Hiermit ist der erste Teil unserer Aufgabe, die Ermittelung der analytischen Form der Gleichung (14), soweit wie notwendig, gelöst.

Wir gehen nun zu dem zweiten Teile über, nämlich zu der Aufgabe, eine Dampfdruckformel von der Form

$$p_S + f(p_S) = \omega(T_S) \tag{22}$$

aufzusuchen, indem wir von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände Gebrauch machen. In einfachster Weise wird dieses Gesetz durch die van der Waalssche Dampfdruckformel (4 c)

$$\ln \frac{p_S}{p_{kr}} = f\left(1 - \frac{T_{kr}}{T_S}\right)$$

[1] l. c. S. 692.

[2] Wegen der relativ großen Entfernungen zwischen den Elementarprozessen.

dargestellt; allerdings kann sie nicht streng richtig sein[1]. Dies spielt keine Rolle, wenn man zu der Differentialgleichung

$$\frac{d \ln p_S}{d \ln T_S} = \frac{\text{konst}}{T_S} \tag{23}$$

übergeht und diese nur als näherungsweise gültig betrachtet. Dann sagt das Gesetz der übereinstimmenden Zustände aus, daß die rechte Seite der Gleichung (23) für übereinstimmende Punkte verschiedener gesättigter Dämpfe denselben Wert besitzt. Allerdings muß man erfahrungsgemäß hierbei zwischen drei verschiedenen Klassen von Dämpfen, nämlich den normalen Dämpfen, den anomalen Dämpfen und den niedrig siedenden Dämpfen unterscheiden.

Wir wählen nun zwei ausgezeichnete Punkte der Dampfdruckkurve, für die eine große Zahl Beobachtungen vorliegen, nämlich den normalen Siedepunkt (T_N) und den kritischen Punkt (T_{kr}). Dann hat man nach der Troutonschen Regel für den normalen Siedepunkt vieler normaler Substanzen angenähert[2]

$$\frac{d \ln p_S}{d \ln T_S} = \frac{22}{R} = 11 \text{ für } T_S = T_N \tag{23a}$$

und für die kritische Temperatur dieser Substanzen nach van der Waals[3]

$$\frac{d \ln p_S}{d \ln T_S} = 7 \text{ für } T_S = T_{kr} \tag{23b}$$

Nun ist eine Integralgleichung aufzusuchen, welche mit der Gleichung (22) verträglich ist. Setzt man versuchsweise die Gleichung

$$p_S + A p_S^2 = C . T_S^{13} \tag{24}$$

an, so findet man, daß deren Differentialgleichung

$$\frac{d \ln p_S}{d \ln T_S} = 13 \cdot \frac{1 + A p_S}{1 + 2 A p_S}$$

---

[1] Sie ergibt für das ganze Gebiet des großen spezifischen Volumens eine konstante Verdampfungswärme. Vgl. ZS. f. phys. Chem. **104**, 209, 1923.

[2] Vgl. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 440, 1919. Bezüglich des Wertes (22) für die Troutonsche Konstante vgl. W. Nernst, Neuer Wärmesatz, S. 111.

[3] Der zumeist angegebene Zahlenwert $\left(\frac{7}{2{,}3} = 3\right)$ ergibt sich nur dann, wenn in der Integralformel (4c) der Briggssche Logarithmus benutzt wird. Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichungen, S. 141—142.

die Gleichungen (23a) und (23b) quantitativ auf das beste erfüllt[1]. Es lassen sich auch, wie Verfasser in einer ausführlichen Arbeit gezeigt hat[2], alle bekannten Gesetzmäßigkeiten der gesättigten Dämpfe in einfacher Weise aus der Gleichung (24) ableiten. Es zeigt sich ferner, daß sich alle Dämpfe gleich verhalten, wenn man für die oben spezifizierten verschiedenen Dampfgruppen für die Exponenten der Siedetemperatur die folgenden Werte:

7 für H_2,
10 für O_2 und N_2,
13 für die normalen Dämpfe,
16 für die anomalen Dämpfe,

einsetzt. Für eine normale und eine anomale Substanz seien nachstehend die l. c. erhaltenen Tabellen wiedergegeben, wobei zwei Substanzen gewählt sind, deren Messungen als besonders zuverlässig gelten.

Die Tabellen wurden aus der Gleichung (24):

$$p_S + A\,p_S^2 = C\,.\,T_S^n,$$

unter Benutzung der folgenden Konstanten berechnet:

	$\frac{1}{A}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{n}{13}$,
Isopentan	2991	$1{,}794\,.\,10^{29}$	
Wasserdampf	5925	$1{,}8467\,.\,10^{38}$	16.

Hiermit ist auch der zweite Teil unserer Aufgabe, nämlich die Ermittlung einer Dampfdruckformel, gelöst, wenn man die noch in den Tabellen erscheinende Divergenz zwischen den theoretischen und empirischen Werten vernachlässigt.

Der dritte Teil unserer Aufgabe besteht nun einfach in der Verbindung der Gleichung (21b) und (24). Wir setzen

$$p_S + A\,p_S^2 = q\,.\,\text{konst}\,T_S^n \qquad (24a)$$

---

[1] Berechnet man, um die Gleichungen (23a) und (23b) nachzuprüfen, die betreffenden Gleichungen für Isopentan, so erhält man aus den bei der späteren Tabelle angegebenen Werten sehr angenähert

$$\frac{d\ln p_S}{d\ln T_S} = 13\cdot\frac{1+A\,p_S}{1+2\,A\,p_S} = 13\cdot\frac{1+{}^1/_4}{1+{}^1/_2} = 11 \text{ für } T_S = T_N$$

und

$$\frac{d\ln p_S}{d\ln T_S} = 13\cdot\frac{1+A\,p_S}{1+2\,A\,p_S} = 13\cdot\frac{1+8}{1+16} = 7 \text{ für } T_S = T_{kr},$$

wie es sein muß.

[2] Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 692, 1919.

Isopentan.

T	p berechnet	p beobachtet	T	p berechnet	p beobachtet	T	p berechnet	p beobachtet
243	56	58	323	1535	1533	403	9 710	9 707
253	94	100	333	2048	2036	413	11 612	11 620
263	153	164	343	2676	2653	423	13 791	13 804
273	241	258	353	3431	3401	433	16 276	16 285
283	371	391	363	4328	4296	443	19 100	19 094
293	552	573	373	5385	5355	453	22 300	22 262
303	798	815	383	6620	6596	460,8	25 080	25 005
313	1122	1131	393	8052	8040			

Wasserdampf.

T	p berechnet	p beobachtet	T	p berechnet	p beobachtet	T	p berechnet	p beobachtet
273	5,1	4,6	393	1415	1489	543	52,8	54,2
283	9,2	9,2	413	2674	2709	563	71,4	73,3
303	29,1	31,8	423	3556	3568	583	95,6	97,2
323	75,0	92,5	443	5947	5937	603	126,4	127,0
333	121,3	149,2	453	7510	7513	623	165,3	163
353	299,6	355	473	11535	11650	633	188,2	183
363	457	526	483	18,5 Atm.	18,8 Atm.	643	213,9	207
373	682	760	503	26,9 „	27,6 „	647	225,0	217
383	994	1075	523	38,0 „	39,2 „			

und schreiben

$$u'_{s4} = \frac{1}{q}\{p_s + f(p_s)\} = \frac{1}{q}\{p_s + A p_s^3\} = \text{konst}\, T_s^n. \qquad (25)$$

Dann ergibt sich die Gleichung

$$u'_{s4} = \text{konst}\, T_s^n \quad (n = 7,\ 10,\ 13,\ 16) \qquad (26)$$

unter der Voraussetzung, daß der Nachweis gelingt, daß die in den Tabellen auftretenden Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung auf die Änderungen zurückzuführen sind, welche die Elastizitätszahl (q) bei einer Variation des spezifischen Volumens erleidet. Dies soll im nächsten Paragraphen untersucht werden.

§ 7. Über die Bahnkurven eines Vielkörpersystems. Im Sättigungszustand des Dampfes, für den die Gleichung (24) gelten soll, nimmt erfahrungsgemäß das spezifische Volumen mit sinkender Siedetemperatur ständig zu, so daß man[1]

$$v = \infty \text{ für } T_S = 0$$

und

$$v = v_{kr} \text{ für } T_S = T_{kr}$$

[1] Die Ausdrücke (∞ und 0) im physikalischen Sinne genommen.

hat. Dies ist der dem Vielkörpersystem der N Molekeln zur Verfügung stehende größte und kleinste Raum. Das System unterliegt der Bedingung, daß die Bewegungsenergie den kleinsten mit dem jeweils vorhandenen Volumen bei Voraussetzung absolut stabiler Zustände verträglichen Wert besitzt, und daß entsprechend den Überlegungen des § 5 nur hyperbolische oder nahezu geradlinige Kurven, keine elliptischen, in Betracht kommen. Wir wollen untersuchen, wie sich die Wahrscheinlichkeit, daß sich Hyperbeln ausbilden, und wie sich die mittlere Krümmung der Bahnkurven mit dem spezifischen Volumen ändern. Denn mit der Wahrscheinlichkeit von Hyperbeln sinkt die Zahl der inneren Zusammenstöße, so daß der Wert der Größe (A) in der Gleichung (24) durch einen kleineren zu ersetzen ist, und mit der mittleren Krümmung der Bahnkurven wächst die Wahrscheinlichkeit der streifenden Inzidenz an der Grenzfläche, wodurch für die Größe (q) ein anderer Mittelwert entsteht.

Was zunächst die Wahrscheinlichkeit von Hyperbeln im Innern des Gasraums anbetrifft, so wird man ohne weiteres behaupten dürfen, daß sie mit dem spezifischen Volumen ständig wächst. Bei kleinem Volumen in der Nähe des kritischen Punktes, wo die mittleren freien Weglängen von der Größenordnung der Molekeldurchmesser sind, fehlt es an dem für die Ausbildung von Hyperbeln erforderlichen freien Raum. Will wirklich eine Molekel eine zweite umkreisen, so stößt sie gegen eine dritte. Die Molekeln werden demnach wie Billardkugeln gegeneinanderprallen, und die Wirkung der Anziehungskräfte beschränkt sich darauf, daß eine Abnahme und Wiederzunahme der Geschwindigkeit auf den freien Weglängen erfolgt. Je mehr jedoch das spezifische Volumen zunimmt, um so weniger stören die Molekeln durch Zusammenstöße ihre Bahnen und um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich entsprechend den Gesetzen der Mechanik hyperbolische Kurven im Innern des Gasraums ausbilden, da die Bewegungsenergie stets den kleinstmöglichen Wert besitzt.

Im Gegensatz hierzu wächst die mittlere Krümmung der Bahnkurven nicht stetig mit dem spezifischen Volumen an. Sie hängt offenbar bei einer einzelnen Bahn von dem Verhältnis der Länge des gekrümmten Scheitelstückes der Hyperbel zur Länge des nahezu geradlinigen Astes ab. Wächst nun für das ganze System der N Molekeln mit dem spezifischen Volumen nicht nur die Wahrscheinlichkeit von Hyperbeln, d. h. die Zahl der Scheitelstücke im Verhältnis zur Zahl der inneren Zusammenstöße, sondern auch gleichzeitig die Länge der geradlinigen Äste, so wird bei irgend einem spezifischen Volumen die mittlere Bahnkrümmung ein

Maximum haben. Hier ist auch wegen der Unsymmetrie an der Grenzfläche ein Grenzwert der Größe (q) vorhanden, da alsdann die Wahrscheinlichkeit der streifenden Inzidenz am größten ist. Denn die Molekeln können nur andere Gasmolekeln (keine Molekeln der Grenzwand) hyperbolisch umkreisen, so daß die Hyperbeln zumeist konvex gegen die Grenzfläche sein werden[1]. Wir wollen untersuchen, ob der betreffende Grenzwert der Größe (q) ein Maximum oder ein Minimum ist.

Wird bei einem elementaren Stoß für den elastischen Vorgang (Index 1) und den elektrodynamischen Vorgang (Index 2) die Bewegungsenergie

$$\Delta L = \Delta L_1 + \Delta L_2$$

verbraucht, so hängt die Verteilung von ΔL auf die beiden Prozesse, welche für die Größe (q) in Betracht kommt, von der Bremszeit der Molekel ab. Denn der elastische Vorgang ist unabhängig von der Zeit, in der sich die Deformation der Molekel ausbildet. Dagegen ist für den elektrodynamischen Vorgang nach der Lorentzschen Gleichung (3) der Vektor $(\mathfrak{v})$ bestimmend, und zwar spezieller sein Differentialquotient nach der Zeit $(\dot{\mathfrak{v}})$, da die Strahlungsemission von $(\dot{\mathfrak{v}}^2)$ abhängt. Nun bedeutet nach der Hypothese (2) des § 2 dieser Vektor $(\dot{\mathfrak{v}})$ die Deformationsgeschwindigkeit der Molekel, welche sich durch die Bremszeit messen läßt. Man darf annehmen, daß letztere kürzer bei senkrechter als bei streifender Inzidenz ist. Dann wird bei streifender Inzidenz auch ein kleinerer Teil von ΔL für den elektrodynamischen Prozeß verbraucht. Mit anderen Worten: Die Größe (q) hat bei maximaler mittlerer Krümmung der Bahnkurven ein Maximum.

Falls die im vorstehenden entwickelten Anschauungen, die vom Verfasser a posteriori aus den Abweichungen der Gleichung (24) von der Erfahrung entnommen wurden[2], plausibel erscheinen, so sind diese Abweichungen hiermit wenigstens qualitativ erklärt. Wie die Tabellen zeigen, sind oberhalb von 2 Atm. bei Isopentan und 4 Atm. bei Wasserdampf nur kleine Abweichungen vorhanden[3]. In diesem Gebiet werden sich demnach die Molekeln zumeist wie Billardkugeln auf Geraden bewegen.

---

[1] Vgl. O. E. Meyer, l. c. S. 114. Die Anziehung anderer Molekeln zieht die Molekeln auf gekrümmter Bahn von der Wand fort.

[2] Da die Gesetze eines Vielkörpersystems nicht bekannt sind, schien kein anderer Weg vorhanden zu sein.

[3] Diese können auch von einer ungenauen Bestimmung der Konstanten herrühren, da die Methode der kleinsten Quadrate bei der Berechnung des großen Temperaturintervalls nicht ausreicht.

Bei kleineren Sättigungsdrucken tritt dann eine Divergenz der theoretischen und empirischen Kurven ein. Dies rührt daher, daß sich allmählich hyperbolische Bahnkurven der Molekeln auszubilden beginnen. Hierdurch wird der Wert von A kleiner, der Wert von q größer als bei geradlinigen Bahnen. Dann muß der empirische p_S-Wert nach Gleichung (24a) zu groß ausfallen, wie es tatsächlich der Fall ist.

Wächst das spezifische Volumen weiter, so wird mit abnehmendem Sättigungsdruck das quadratische p_S-Glied einflußlos. Jetzt erreicht nach den Tabellen die Abweichung zwischen Theorie und Erfahrung ihr Maximum. Hier hat demnach nach der oben gegebenen Erklärung die mittlere Krümmung der Bahnkurven ihren größten Wert, womit das Maximum der Größe (q) verknüpft ist. Alsdann nähern sich wieder theoretische und empirische Kurve, bis sie sich bei kleinen Drucken (9,2 mm Hg bei H_2O) erreichen.

Unterhalb dieses Punktes tritt nun der Fall ein, daß der empirische Wert kleiner wird als der theoretische Wert. Hier muß demnach die Größe (q) nunmehr kleiner sein als bei großen Drucken, d. h. der Inzidenzwinkel nähert sich mehr der senkrechten Inzidenz. Berücksichtigt man, daß die Molekeln alsdann aus größeren Entfernungen kommen, weil die Zahl der inneren Zusammenstöße sehr klein ist, so wird dies tatsächlich der Fall sein. Je größer die Entfernung zur Grenzwand ist, in der eine von einer Grenzwand kommende Molekel durch einen Stoß einer anderen Molekel zur Umkehr gezwungen wird, um so kleiner ist der Winkel, den der betreffende Punkt mit der Grenzwand bildet (siehe Fig. 1) und um so steiler ist im Mittel der Winkel, unter dem die Molekel zum zweitenmal die Grenzwand trifft. Auch diese Abweichung der Tabelle zwischen Theorie und Erfahrung scheint demnach begründet zu sein.

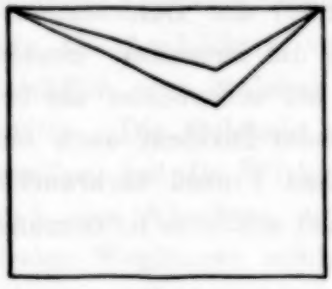


Fig. 1.

Berücksichtigt man, daß komplizierte Vorgänge, nämlich die elektromagnetischen Wirkungen, welche durch die äußeren und inneren Zusammenstöße eines Vielkörpersystems entstehen, in der Gleichung (24) bzw. (25) durch eine sehr einfache Formel dargestellt werden, so wird man sagen dürfen, daß die Abweichungen das zu erwartende Maß nicht übersteigen. Dies bedeutet dann, daß die Gleichung (26)

$$u'_{S4} = \text{konst}\, T_S^n \quad (n = 7,\ 10,\ 13,\ 16)$$

bestätigt wird und daß dieses Gesetz, welches aus den Erscheinungen der übereinstimmenden Zustände abgeleitet wurde, die Ursache dieser Erscheinungen bildet.

§ 8. Ungesättigte Zustände. Der in den § 3 bis 7 behandelte Sättigungszustand stellt einen ausgezeichneten Zustand dar, dem der Dampf erfahrungsgemäß spontan, sei es durch Verdampfung, wenn eine zweite Phase vorhanden ist, sei es durch Kondensation, soweit es die passiven Widerstände nicht verhindern, zustrebt. Er ist gleichzeitig auch, mathematisch betrachtet, dadurch ausgezeichnet, daß er für eine gegebene Substanz durch eine einzige Variable bestimmt ist. Dies deutet physikalisch auf eine Einfachheit der sich abspielenden Vorgänge hin. Sie wurden in § 5 in der Weise dargestellt, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der translatorischen Bewegungsenergie (L_S) und der intramolekularen Atomkernenergie (W_1) vorhanden ist. Dieser Gleichgewichtszustand verschwindet, sobald man den Dampf überhitzt, da die Bewegungsenergie (L) zweifellos mit der Überhitzung [dem Abstand vom Kondensationspunkt ($T - T_S$)] ansteigt, während die intramolekulare Energie, wenigstens bei einatomigen Substanzen, unverändert bleibt[1]. Indem die Bewegungsenergie (L) und demnach auch der Druck (p) und die Strahlungsenergie (u_4') nunmehr vom spezifischen Volumen (v) und der Überhitzung ($T - T_S$) abhängig sind[2], werden die Zusammenhänge entsprechend komplizierter und die Deutung der experimentellen Tatsachen schwieriger und unsicherer.

Einfach sind die Betrachtungen nur dann, wenn man zu großem spezifischen Volumen des Dampfes übergeht, weil dann die inneren

---

[1] Die spezifische Wärme $Mc_v = 3$ cal reicht nur zur Vergrößerung der Translationsenergie aus.

[2] Wenn hier als unabhängige Variable das spezifische Volumen (v) und die Überhitzung ($T - T_S$) genommen werden, so bedeutet das, daß alle ungesättigten Zustände aus dem Sättigungszustand abgeleitet werden sollen. Vgl. hierzu Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 435, 1919, § 1. Auf diese Weise werden die realen Zustände in ihren Abweichungen von einem realen Zustand dargestellt, was sicherlich theoretisch einwandfrei ist. Durch einen Grenzübergang kann man alsdann zum idealen Grenzfall gelangen. Bekanntlich wird in der kinetischen Theorie der umgekehrte Weg eingeschlagen, der auch für praktische Zwecke, z. B. zur Gewinnung einer praktisch brauchbaren Zustandsgleichung, empfehlenswert ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß

$$\left(\frac{\partial (p - p_S)}{\partial (T - T_S)}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

da die Isochoren angenähert gerade Linien sind. Vgl. die Fig. 1 in der zitierten Arbeit.

Zusammenstöße, über die sich aus der Erfahrung gar nichts ermitteln läßt, quantitativ neben den äußeren Stößen gegen die Grenzflächen nicht ins Gewicht fallen und vernachlässigt werden können. Für diesen Fall haben wir bereits gemäß der Gleichung (7)

$$u'_4 = \varphi(v) \cdot T$$

erhalten. Aus der Gleichung (13a)

$$u'_{S4} = \psi(T_S) = \varphi(v) \cdot T_S$$

und der Gleichung (26)

$$u'_{S4} = \text{konst } T_S^n \qquad (n = 7, 10, 13, 16)$$

ergibt sich nunmehr die analytische Form der Funktion (φ) für diesen Fall, nämlich

$$\varphi(v) = \text{konst } T_S^z \qquad (z = 6, 9, 12, 15), \tag{27}$$

so daß für großes spezifisches Volumen der Zusammenhang zwischen Strahlungsenergie und Temperatur allgemein durch die Gleichung

$$u'_4 = \text{konst } T_S^z \cdot T \qquad (z = 6, 9, 12, 15) \tag{28}$$

dargestellt wird. Indem man für großes spezifisches Volumen das Gleichungssystem anschreibt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{L_S} = \left(\frac{\partial u'_4}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{u'_{S4}} = \frac{1}{T_S}, \tag{29}$$

ersieht man, wie der durch die Gasgleichung (4) und die kinetische Gleichung (4b) dargestellte Zusammenhang zwischen den mechanischen Größen (p und L) und der thermischen Größe (T) entsteht. Er rührt daher, daß für das weiße Spektrum (u'_4) das (modifizierte) Rayleighsche Strahlungsgesetz (7) gilt; bzw. bei Gültigkeit des Einsteinschen $h\nu$-Gesetzes (6) daher, daß sich das weiße Spektrum bei konstantem Volumen nach dem Verschiebungsgesetz (9)

$$\lambda T = \text{konst}$$

mit der Temperatur ändert.

Wenn man nun zu kleinerem spezifischen Volumen übergeht, so dürfen die aus den inneren Zusammenstößen der Molekeln entstehenden elektrodynamischen Wirkungen nicht mehr vernachlässigt werden. Man wird zwar angenähert noch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{L_S}$$

ansetzen dürfen, aber die Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S} = \left(\frac{\partial u'_4}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{u'_{S4}}$$

ist nicht mehr zulässig, weil hierin die Zunahme des quadratischen p_S-Gliedes der Gleichung (25) nicht berücksichtigt wird. Leider gibt weder die Theorie noch die Erfahrung einen Anhaltspunkt, nach welchem Gesetz diese Zunahme bei einer Überhitzung des Dampfes erfolgt. Man muß deshalb zu einer Hypothese greifen.

Wir wollen die einfache und nach den bisherigen Resultaten naheliegende Hypothese aufstellen, daß die Gleichung (28) nicht nur bei großem spezifischen Volumen, sondern allgemein für alle Dämpfe gültig ist. Dies bedeutet, daß für das weiße Spektrum das (modifizierte) Rayleighsche Gesetz allgemein gilt, oder anders ausgedrückt, daß bei Gültigkeit des Einsteinschen $h\nu$-Gesetzes das Verschiebungsgesetz (9):

$$\lambda T = \text{konst},$$

bei konstantem Volumen die gesamten Vorgänge in dem Dampf bestimmt. Dann gilt die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial u'_4}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{u'_{S4}} = \frac{1}{T_S} \tag{30}$$

allgemein, und man kann nun aus den empirischen Tatsachen entnehmen, in welchem Tempo sich das lineare und das quadratische p_S-Glied der Gleichung (25) mit der Überhitzung ändern [1].

Wir schreiben zu diesem Zwecke gemäß den Gleichungen (25) und (30) zunächst

$$\left(\frac{\partial u'_4}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{u'_{S4}} = \frac{1}{T_S} = \left\{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial F(p_S, T - T_S)}{\partial T}\right)_v\right\} \cdot \frac{1}{p_S + A p_S^2}.$$

Ist nun $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ aus der Erfahrung bekannt, so läßt sich hieraus die Größe

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S + A p_S^2} = \frac{1}{\vartheta_1}$$

berechnen. Man hat alsdann

$$\left(\frac{\partial F(p_S, T - T_S)}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S + A p_S^2} = \frac{1}{T_S} - \frac{1}{\vartheta_1} = \frac{1}{\vartheta_2}.$$

Berechnet man ferner

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S} = \frac{1 + A p_S}{\vartheta_1} = \frac{1}{\Theta_1}$$

und

$$\left(\frac{\partial F(p_S, T - T_S)}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{A p_S^2} = \frac{1 + A p_S}{A p_S} \cdot \frac{1}{\vartheta_2} = \frac{1}{\Theta_2},$$

[1] Vgl. hierzu Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 435, 1919, § 3b und 5b.

so geben die Brüche ($1/\Theta_1$ bzw. $1/\Theta_2$) die relative Zunahme des linearen bzw. quadratischen Gliedes der Gleichung (25) bei einer Erhöhung der Temperatur an. In der nachstehenden Tabelle sind die betreffenden Berechnungen für Isopentan nach den Messungen von S. Young[1] durchgeführt.

T_S	p_S	v	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	$\vartheta_1 = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{p_S + A p_S^2}}$	$\vartheta_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_S} - \frac{1}{\vartheta_1}}$	$A p_S$	$\Theta_1 = \frac{\vartheta_1}{1 + A p_S}$	$\Theta_2 = \frac{A p_S}{1 + A p_S} \cdot \vartheta_2$
283	391	608	1,47	301	4726	0,13	266	544 (?)
293	573	424	2,1	325	2970	0,19	273	474 (?)
303	815	303	2,9	357	2000	0,27	281	425 (?)
313	1 131	223	4,0	390	1590	0,38	283	438 (?)
323	1 533	168	5,3	437	1240	0,51	289	419
333	2 036	128	7,1	482	1080	0,68	287	437
343	2 653	99	9,4	531	968	0,88	282	453
353	3 401	78	12,2	594	870	1,13	279	462
363	4 296	62	15,5	676	784	1,44	277	463
373	5 355	49	20,0	747	745	1,79	268	478
383	6 596	40	25,5	828	712	2,20	259	490
393	8 040	32	32,8	902	696	2,68	245	507
403	9 707	26	41,3	997	676	3,24	235	517
413	11 620	21	53,0	1073	672	3,9	219	535
423	13 804	17	68,3	1132	675	4,6	202	554
433	16 285	13,7	89,0	1171	687	5,4	183	580
443	19 094	10,7	122,0	1158	718	6,4	156	621
453	22 262	8,0	177,4	1054	794	7,4	125	699
460,8	25 005	4,3	397,0	592	2079	8,4	63	1868

Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß die Werte der vier ersten Kolonnen aus den Youngschen Messungen entnommen sind. Die Werte $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ sind zum Teil um einige Prozente unsicher, da die Isochoren nur angenähert gerade Linien sind[2]. Die Kolonne ($A p_S$) ist aus der Kolonne (p_S) mittels der Konstanten der Tabelle in § 6 ($A = \frac{1}{2991}$) berechnet. Eine Fehlerquelle entsteht speziell bei den ersten vier Temperaturen dadurch, daß in diesem Gebiet nennenswerte Abweichungen zwischen den aus der Formel (24) berechneten und den experimentellen Sättigungsdrucken vorhanden sind[3], was bei den Differentialgleichungen noch stärker in Erscheinung treten muß. Bei den höheren Temperaturen dürften dagegen die Größen (Θ_1 und Θ_2) ein wenigstens qualitativ richtiges Bild ergeben.

[1] Vgl. ZS. f. phys. Chem. **29**, 193, 1899.
[2] Vgl. hierüber S. Young, l. c. S. 235—236.
[3] Vgl. die Tabelle des § 6.

Verfasser möchte von einer Diskussion der Tabelle Abstand nehmen, möchte jedoch auf einen Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Zuständen hinweisen, da dieser Unterschied bei der Beurteilung der obigen Tabelle von Wichtigkeit sein dürfte.

Bei gesättigten Zuständen spielt anscheinend das Eigenvolumen für die Ausbildung des kinetischen Gleichgewichts keine Rolle. Man kann dies daraus entnehmen, daß sich der Sättigungsdruck durch die Anwesenheit eines anderen indifferenten Gases nicht ändert. Beispielsweise ist der Sättigungsdruck von Wasserdampf im Vakuum ebenso hoch wie in Luft von Atmosphärendruck. Es kommt eben lediglich darauf an, daß sich bei den inneren Zusammenstößen der H_2O-Molekeln untereinander das Gleichgewicht zwischen der intramolekularen Atomkernenergie und der translatorischen Bewegungsenergie ausbildet. Die Stöße gegen Molekeln anderer Art und gegen die Grenzwand sind im Mittel einflußlos.

Bei ungesättigten Zuständen, bei denen das erwähnte Gleichgewicht verschwindet, treten jedoch die van der Waalsschen Anschauungen über einen Einfluß des Eigenvolumens in Kraft. Denn der Unterschied gegenüber der van der Waalsschen Theorie besteht dann lediglich darin, daß das Postulat (4b)

$$L = \frac{3}{2}\frac{RT}{M},$$

oder als Differentialgleichung geschrieben

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{L_S} = \frac{1}{T_S},$$

durch die Gleichung (30)

$$\left(\frac{\partial u'_4}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{u'_{S4}} = \frac{1}{T_S}$$

ersetzt werden soll. Die obige Tabelle scheint tatsächlich einen Einfluß des Eigenvolumens zu zeigen.

§ 9. Diskussion der Resultate. Am Schlusse des vorigen Paragraphen wurde bereits das über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases erhaltene Resultat, nämlich die Gleichung (28) bzw. (30), der bekannten Anschauung der kinetischen Theorie gegenübergestellt. Es sei gestattet, diese beiden Ergebnisse zu diskutieren.

Nachdem in den früheren Arbeiten gezeigt war, daß die Gesamtenergie (E) in Körperenergie (U) und Strahlungsenergie (vu) zerfällt und daß sich aus der Körperenergie die Bewegungsenergie (L) und aus der

Strahlungsenergie das weiße Spektrum ($v u_4'$) absondern läßt, zerfiel das zu untersuchende Problem des Zusammenhanges zwischen Temperatur und Energie in ebensoviel Teilprobleme, als Energiegrößen vorhanden sind. Da für jede dieser Energiegrößen (X) gemäß der Gleichung (11) die Beziehung

$$X = f(v, T) \tag{31}$$

existiert, so handelte es sich zunächst darum, diejenige Energiegröße aufzusuchen und als Funktion von v und T darzustellen, welche mit diesen Variablen in einem einfachen Zusammenhang steht. Daß irgend ein einfaches Gesetz vorhanden sein muß, welches zur Erklärung der kinetischen Gleichung (4 b)

$$L = \frac{3}{2}\frac{RT}{M}$$

bzw. der Gasgleichung (4)

$$pv = \frac{RT}{M}$$

dienen kann, durfte auf Grund der Erfahrung vorausgesetzt werden.

Über die bisherigen Erklärungsversuche der Erfahrungstatsachen, welche durch diese Gleichungen dargestellt werden, ist folgendes zu sagen:

Bei der Diskussion der Gleichungen hat man zwischen dem Begriff des fiktiven idealen Gases und einem realen Gas zu unterscheiden.

Für den Grenzfall des idealen Gases kann man die Aussage der Gleichungen (4) und (4 b), daß eine Energiegröße (pv bzw. L) bei konstanter Temperatur unabhängig vom spezifischen Volumen sein soll, trotz der entgegenstehenden Gleichung (31) zulassen. Man kann die Gleichungen sogar als Definitionsgleichungen des idealen Grenzfalles betrachten und die Unabhängigkeit der betreffenden Energiegrößen vom spezifischen Volumen als Unterscheidungsmerkmal gegenüber den realen Gasen bezeichnen. Beim Übergang zu einem realen Gas sollte man jedoch dann zu einer Gleichung von der Form der Gleichung (31) zurückkehren.

Entgegen dieser Anschauung hat man sich (ausdrücklich oder stillschweigend) auf den Standpunkt gestellt[1], daß eine der beiden Gleichungen (4) oder (4 b) ein mindestens für den gasförmigen Zustand gültiges strenges Naturgesetz darstellt. Van der Waals wählte hierzu die Gleichung (4 b), indem er seinen rein kinetischen Ansatz

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{2}{3}L$$

[1] Vgl. hierzu M. Planck, Thermodyn., 6. Aufl., S. 29, § 43.

entsprechend ergänzte. In der chemischen Theorie wurde dagegen der Avogadrosche Satz als strenges Gesetz angesprochen. Es kann keine Bedenken erregen, wenn ein Beweis für die betreffenden Hypothesen gar nicht versucht wird, da sich bekanntlich Naturgesetze zumeist nicht beweisen lassen[1]. Aber Bedenken gegen die Hypothesen entstehen, wenn man die Strahlungsenergie mit in den Bereich der Untersuchung zieht.

Berücksichtigt man Strahlungsenergie und Strahlungsdruck, so dürften die Gleichungen (4) und (4b) selbst für den idealen Grenzfall nicht mehr streng gültig sein, da sie sich nur aus der Entropiebeziehung (1c) ableiten lassen[2]. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß sie für ein reales Gas strenge Gültigkeit besitzen, wenn sie für das ideale Gas versagen. Damit verlieren beide Gleichungen die Eigenschaft eines Naturgesetzes. Sie sind nunmehr lediglich Erfahrungsgleichungen, die für verdünnte Gase sehr angenähert gelten. Hiermit taucht aufs neue die Frage auf, woher denn eigentlich die (angenäherte) Proportionalität von kinetischer Energie und Temperatur rührt. Denn offenbar könnte a priori die kinetische Energie z. B. ebenso wie die schwarze Strahlung (u_0) auch proportional der vierten Potenz der Temperatur wachsen.

Um das einfache Gesetz der Gleichungen (4) und (4b) zu erklären, konnten wir nun infolge der Berücksichtigung des weißen Spektrums auch diese Größe mit in Betracht ziehen. Indem von dem aus der Theorie der schwarzen Strahlung bekannten Wienschen Verschiebungsgesetz

$$\lambda T = \text{konst}$$

Gebrauch gemacht wurde und dieses elektromagnetische Gesetz im vorliegenden Falle für konstantes Volumen angesetzt wurde, konnten die Gleichungen (4b) und (4), wie aus dem Gleichungssystem (29) ersichtlich ist, erklärt werden, ohne daß ad hoc ein neues kinetisches Naturgesetz postuliert zu werden brauchte. Auch die Gleichung (26) für den Sättigungszustand

$$u'_{S4} = \text{konst}\ T_S^n \qquad (n = 7, 10, 13, 16)$$

stellt kein unbeweisbares Naturgesetz dar. Denn sie muß sich, wenn sie überhaupt richtig ist, aus den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen (3) und (3a) und der Randbedingung (2) für den Fall beweisen lassen, daß sich Bohrsche Atome in dem in § 5 beschriebenen Gleichgewichtszustand befinden. Wenn dieser Beweis noch aussteht, so darf

[1] Vgl. O. E. Meyer, l. c. S. 4 unten.
[2] Vgl. auch ZS. f. Phys. **32**, 611, 1925.

darauf hingewiesen werden, daß auch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz zunächst von Stefan aus experimentellen Daten (empirisch) gefunden wurde. Einstweilen kann nur gesagt werden, daß die Gleichung (26) eine Erklärung für das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, aus dem sie abgeleitet wurde, zu geben imstande ist[1].

Es sei noch bemerkt, daß ebenso wie früher[2] von den Anschauungen der Quantentheorie nur die erste Bohrsche Quantenbedingung und das Einsteinsche $h\nu$-Gesetz benutzt wurden. Die erste Quantenbedingung soll das intramolekulare Gleichgewicht der Molekeln gewährleisten und die elastischen Erscheinungen erklären. Durch das Einsteinsche Gesetz soll zunächst nur die Frequenz der ausgesandten Strahlung bei einer Umwandlung von kinetischer Bewegungsenergie in Strahlungsenergie bestimmt sein. Im übrigen ist die Frage offengelassen, ob sich die betrachteten Vorgänge nach den Anschauungen der klassischen Theorie oder der Quantentheorie abspielen.

---

[1] Das in der kinetischen Theorie benutzte Gleichförmigkeitsprinzip versagt, wenn man die Gleichung (4b) nicht mehr als Naturgesetz anerkennt.

[2] Vgl. ZS. f. Phys. **38**, 701, 1926, § 8.

Galvanische Polarisation und Nervenreizung.

Von **Paul Hoefer** in Berlin.

(Eingegangen am 12. August 1927.)

Es werden die Nernstschen Gleichungen für die galvanische Polarisation bei Gleichstrom und Wechselstrom verschiedener Frequenz geprüft, besonders auch in Hinblick auf die Theorie der elektrischen Nervenreizung. Es wird gezeigt, daß für Wechselstrom höherer Frequenzen unter bestimmten Versuchsbedingungen die gleichen Abweichungen eintreten, die bei Nervenreizversuchen sich für höhere Frequenzen ergaben, und es wird eine Erklärung für diese Abweichungen gegeben.

Einleitung.

Zur Berechnung der Konzentrationsänderungen und der dadurch bedingten elektromotorischen Kräfte, welche bei Stromdurchtritt durch reine Ionenverschiebung in elektrolytischen Systemen an (sogenannten unpolarisierbaren) Elektroden, semipermeablen Membranen und an Grenzflächen zweier Elektrolyte auftreten, sind von H. F. Weber, Warburg, ferner von Nernst und seinen Mitarbeitern die bekannten Gleichungen aufgestellt worden.

Es wird angenommen, daß die Änderung der Ionenkonzentration an der Elektrode nur von dem durchfließenden Strom und von der entgegenwirkenden Diffusion abhängt.

Es gilt die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{1}$$

wobei c die Konzentration, t die Zeit seit Stromschluß, x die Entfernung von der Elektrode, k den Diffusionskoeffizienten bedeutet.

Transportiert der Strom i die Menge v des Elektrolyten durch die Lösung, so gilt in nächster Nähe der Elektrode für $x \to 0$ die Gleichung

$$vi = k \frac{dc}{dx} \tag{2}$$

unabhängig von der Form von i.

Es ist die partielle Differentialgleichung (1) zu integrieren nach den Grenzbedingungen:

für $t = 0$ gilt für alle x: $c = c_0$,

„ $x = \infty$ „ „ „ t: $c = c_0$,

„ $x = 0$ möge $\frac{\partial c}{\partial x}$ den Wert m_0 annehmen.

Es gilt wieder

$$v \,.\, i = k \,.\, m_0. \tag{2a}$$

Differenzieren wir beide Seiten von (1) partiell nach x und führen wir $\frac{\partial c}{\partial x} = m$ als neue Variable ein, so erhalten wir statt (1):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k \frac{\partial^2 m}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Die neuen Grenzbedingungen lauten:

für $t = 0$ gilt für alle x: $m = 0$,

„ $x = \infty$ „ „ „ t: $m = 0$,

„ $x = 0$ wird $m = m_0 = \frac{\nu i}{k}$.

Durch diese Umformung wird es möglich, die Fourierschen Lösungen der analogen Wärmeleitungsgleichungen zu verwerten.

Es kann also m als Funktion von x und t gefunden werden und dadurch auch das gesuchte c.

Es gilt:

$$c = c_0 + \int_0^t \frac{\partial c}{\partial t} dt$$

und

$$c = c_0 + k \int_0^t \frac{\partial m}{\partial x} dt.$$

Werden jetzt für i nach (2a) die Werte für Gleichstrom, sinusförmigen Wechselstrom usw. eingesetzt, so ergeben sich nach einigen Umformungen die Formeln[1] für konstanten Strom:

$$c - c_0 = \nu i \sqrt{\frac{t}{\pi k}} \tag{4}$$

(worin ν das elektrochemische Äquivalent und i die Stromdichte bedeutet), für sinusförmigen Wechselstrom:

$$c - c_0 = \frac{a \cdot \nu}{\sqrt{n \cdot k}} \cdot \sin\left(nt + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{i \cdot \nu}{\sqrt{n \cdot k}}, \tag{5}$$

wobei $a \cdot \sin\left(nt + \frac{\pi}{2}\right) = i$ gesetzt wird, wobei a die Amplitude, n die Wechselzahl bedeutet.

---

[1] Für die Ableitungen s. W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. (4) **8**, 600 ff., 1902, für Gleichstrom; E. Warburg, Wied. Ann. **67**, 495, 1899, für sinusförmigen Wechselstrom. Zusammenfassend: W. Nernst, Theorie des elektrischen Reizes. Pflügers Arch. **122**, 284 ff., 1908.

Eine ähnliche Gleichung gilt für Kondensatorentladungen:

$$c - c_0 = 0{,}541 \frac{\nu V \sqrt{C}}{\sqrt{\pi w k}}.^1 \tag{6}$$

Die Größe der bei der Konzentrationsänderung entstehenden elektromotorischen Kraft ergibt sich aus der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung von Nernst zu:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{RT}{Fn} \log \text{nat} \cdot \frac{p}{p_0}, \\ \varepsilon &= \frac{RT}{Fn} \log \text{nat} \cdot \frac{c}{c_0}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei n die Wertigkeit des Metalls und F die Elektrizitätsmenge bedeutet, die ein elektrochemisches Grammäquivalent zur Abscheidung bringt, und die 96540 Coulomb beträgt.

Wird $T = 273 + 18$ angenommen, und der natürliche durch den dekadischen Logarithmus ersetzt, so ergibt sich für ein einwertiges Metall die Formel:

$$\varepsilon = 0{,}0577 \log \frac{c}{c_0}. \tag{8}$$

Durch Kombination der Gleichungen (4), (5) und (6) mit (8) erhält man Formeln für ε, in denen neben bekannten bzw. konstanten Größen nur solche auftreten, die meßbar sind.

Die Gleichung (4) wurde von Sand[2], Milner[3] und anderen experimentell geprüft.

Die Gleichung (5) wurde mehrfach geprüft, u. a. von E. Neumann[4], von F. Krüger[5] und von Wilke und Meyerhof[6].

Im Jahre 1908 prüfte Bunzel[7] auf Veranlassung von Nernst den zeitlichen Verlauf der galvanischen Polarisation für Gleichstrom und besonders für Kondensatorentladungen. Er verwandte hierbei ein Kapillarelektrometermodell, das gleichzeitig als Polarisationszelle und als Meßinstrument diente. Es wurden die elektrischen Energien verglichen, die bei Gleichstrom und bei Kondensatorentladung zur Erreichung eines bestimmten Ausschlages nötig waren, und daraus rückwärts mit Hilfe einer

---

[1] A. Eucken, Berl. Sitzungsber. 1908, S. 524.
[2] J. H. Sand, ZS. f. phys. Chem. **35**, 641, 1901.
[3] S. R. Milner, Phil. Mag. **9**, 645, 1905.
[4] E. Neumann, Wied. Ann. **67**, 500, 1899.
[5] F. Krüger, ZS. f. phys. Chem. **45**, 1, 1903.
[6] E. Wilke u. O. Meyerhof, Pflügers Arch. **137**, 1, 1910.
[7] H. H. Bunzel, Ann. d. Phys. (4) **27**, 436 ff., 1908.

komplizierten Berechnungsmethode die jeweils angelegten Spannungen kontrolliert. Die in den Gleichungen (4) und (6) auftretenden Konstanten wurden rechnerisch ermittelt. Bunzel fand befriedigende Übereinstimmung seiner Messungen mit der Theorie, nur fand er Abweichungen, welche bei einer Stromdichte von etwa 0,03 Amp./dm² an aufwärts auftraten[1].

Zur Erklärung der Wirkung elektrischer Ströme auf lebende Gewebe hat Nernst[2] im Jahre 1899 eine Theorie der elektrischen Erregung aufgestellt.

Danach kommt die Erregung dadurch zustande, daß an den im Gewebe vorhandenen Membranen und membranähnlichen Grenzflächen durch den Strom eine Änderung der natürlichen Elektrolytkonzentrationen bewirkt wird.

Die Reizschwelle A muß dann einem bestimmten wohldefinierten Wert dieser Konzentrationsänderung entsprechen:

$$c - c_0 \geqq A,$$

unabhängig von der Stromform. Hierbei ist stets für $c - c_0$ der absolute Betrag zu setzen. Die Theorie kann am physiologischen Objekt, z. B. am Froschmuskelpräparat leicht in einer vereinfachten Form der Gleichungen (4), (5) und (6) geprüft werden. Es muß für die Reizschwelle $A = c - c_0$ gelten bei Gleichstrom:

$$i\sqrt{t} = \text{const}, \tag{4a}$$

bei Wechselstrom:

$$\frac{i}{\sqrt{n}} = \text{const}, \tag{5a}$$

bei Kondensatorentladungen:

$$V\sqrt{C} = \text{const}. \tag{6a}$$

In der Theorie wird angenommen, daß die Membranen usw., die der Strom etwa hintereinander zu passieren hat, genügend weit voneinander entfernt liegen, daß nicht etwa die Konzentration an der einen die an der anderen beeinflußt in der Weise, daß beispielsweise ein Konzentrationsgefälle auftritt, welches im Sinne der Diffusion wirkt und so die Wirkung des erregenden Stromes herabsetzt.

Die Theorie gilt, wie von vornherein betont wurde, nur für „Momentanreize". D. h. bei längerem Gleichstromfluß und auch bei sehr lang-

[1] Für die Abweichung bei höheren Stromdichten s. auch E. Neumann, l. c.

[2] Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. 1899, Heft 1; s. auch Arch. f. d. ges. Physiologie **122**, 275, 1908.

samen Wechselströmen werden zur Erreichung der Reizschwelle stärkere Ströme nötig sein.

Die Theorie wurde mehrfach geprüft, so z. B. an den sensiblen Nerven der Fingerspitze von Zeynek[1] auf Veranlassung von Nernst.

An Nervmuskelpräparaten wurde die Theorie für Gleichstrom von Lapicque[2], Keith Lukas[3] u. a. gut bestätigt.

Nur bei länger dauernden Erregungszeiten ergaben sich die zu erwartenden Abweichungen, nämlich geringere Reizwerte. Ebenso hatten langsam ansteigende Ströme geringere Reizwerte als steil ansteigende. (Das Phänomen des „Einschleichens".)

Diese Erscheinung läßt sich erklären durch die Annahme einer Akkommodation der lebenden Gewebe an langsame Änderungen der Konzentration der sie umgebenden Elektrolyte. Eine Stütze für diese Annahme ist auch die Erscheinung der „Öffnungserregung"[4]

Nach Lapicque[5] fiele die „Summation unterschwelliger Reize", d. h. die Erscheinung, daß Stromstöße, die an sich zu schwach sind, um noch eine Wirkung zu haben, einen Reiz dann bewirken, wenn sie in bestimmten Zeitabständen wiederholt werden, aus der Theorie heraus. Doch ist dieses Phänomen wohl zu erklären, daß die Konzentrationsänderung durch den ersten Stoß noch nicht vollständig abgeklungen ist, wenn der zweite kommt, und daß so allmählich die zur Reizschwelle nötige Konzentrationsdifferenz doch erreicht wird.

Bei den Versuchen mit Wechselstrom muß auf reine Sinusform geachtet werden, oder wenigstens darauf, daß die Oberschwingungen zu den Grundschwingungen in konstantem Verhältnis stehen.

In Untersuchungen von Nernst und Barrat[6], Reiss[7] und anderen, desgleichen in Messungen von v. Kries[8], die von Nernst (l. c.) berechnet wurden, wurde die Theorie bestätigt.

Für Abweichungen, die bei Versuchen mit Kondensatorentladungen (Lapicque[9] u. a.) in der Weise auftraten, daß die Werte von $V\sqrt{C}$ für

---

[1] R. v. Zeynek, Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. 1899.

[2] L. Lapicque, Journ. de physiol. et pathol. gén. 1907, S. 620; 1908, S. 661.

[3] Keith Lukas, Journ. of physiol. **35**, 310, 1909; **36**, 113, 1907; **37**, 459, 1908.

[4] W. Nernst, l. c. 1908.

[5] L. Lapicque, Ann. d. physiol. I, **2**, 132, 1925.

[6] W. Nernst und J. O. W. Barrat, ZS. f. Elektrochem. **10**, 663, 1904.

[7] E. Reiss, Pflügers Arch. **117**, 578, 1907.

[8] J. v. Kries, Verh. d. naturforschenden Ges. zu Freiburg **8**, 170.

[9] L. Lapicque, C. R. Soc. de Biol. **62**, 615; **63**, 37, 1907. Journ. de physiol. et pathol. **9**, 565 und 620, 1907.

mittlere Werte von C ein Minimum durchlaufen, gab Eucken (l. c.) eine Erklärung aus der Stromform der Kondensatorentladungen.

Einige Modellversuche ergaben gute Resultate. So kopierte Bunzel (siehe oben) an seinem Kapillarelektrometer die Reizschwelle, indem er abwechselnd durch Gleichstrom und durch Kondensatorentladung den gleichen Polarisationsausschlag erzielte. Wilke und Meyerhof (siehe oben) verwendeten zur Prüfung der Theorie für annähernd sinusförmigen Wechselstrom zwischen 66 und 900 Wechseln pro Sekunde als Modell eine Zelle mit Gold- bzw. Platinelektroden in einer Lösung von Kaliumchromat + Chromalaun, in der — je nach der Richtung des Stromes — Cr zu CrO_4 oxydiert bzw. CrO_4 zu Cr reduziert wurde.

Bei allen Versuchen, in denen die Reizdauer sehr klein war, d. h besonders für schnelle Wechselströme mit zunehmender Frequenz und auch für sehr kurz dauernde Gleichströme zeigte es sich, daß größere als die von der Theorie geforderten Elektrizitätsmengen nötig wurden, um einen Nervenreiz zu erzielen.

Die mir von Professor Nernst gestellte Aufgabe war, zunächst die Polarisationsverhältnisse für Gleichstrom und für Wechselstrom neu durchzuprüfen, besonders aber, im Hinblick auf die Theorie der Nervenreizung, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen bei schnellen Schwingungen Abweichungen der Polarisationswerte von der Theorie auftreten.

Versuche mit Gleichstrom. Die Gültigkeit der aus den Gleichungen (4) und (8) abgeleiteten Formel:

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \left(1 + \frac{v \cdot i \sqrt{t}}{c_0 \sqrt{k\pi}}\right) \tag{9}$$

oder

$$\varepsilon = 0{,}058 \log (1 + K \sqrt{t}), \tag{10}$$

wenn alle konstanten Größen in K zusammengefaßt werden, wurde an zwei Systemen von Polarisationszellen geprüft.

Einmal nach dem Vorgange von Bunzel (siehe oben): Quecksilberelektroden in fünf- bis siebenfach normaler Schwefelsäure mit Zusatz von $HgSO_4$.

Zweitens in der Mehrzahl der Versuche: Silberelektroden in einer Mischung von gesättigtem KNO_3 und sehr verdünntem $AgNO_3$.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Ströme von geeigneter Stromdichte durchflossen die Zelle. Die dadurch an den Elektroden entstehende Gegenspannung der Polarisation wurde mit einem Schleifengalvanometer von Zeiss, das von Prof. Pringsheim freundlichst zur Verfügung gestellt war, gemessen, das bei eigenem inneren Wider-

stand von 8 Ohm, bei praktisch momentaner Einstellung eine Ampereempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ pro Skalenteil zeigte, und das, in geeigneter Weise durch äußere Widerstände belastet, als Millivoltmeter diente. Da der Widerstand der Zellen ein Bruchteil von einem Ohm betrug, spielte der Spannungsabfall zwischen den Elektroden $i \cdot w$ keine meßbare Rolle bei den Ausschlägen. Die Zeiten des Anstieges der Polarisation wurden mit einer Stoppuhr für je einen Punkt der Anstiegskurve, z. B. für 5, 10, 20, 25 Skalenteile usw. in mehreren Ablesungen gemessen. Bei einer Reihe von Versuchen wurde als Registriervorrichtung ein rotierender Trommelchronograph benutzt, bei dem mit einem Morseschreiber Zeitzeichen und darunter mit einem mechanischen Taster Marken für die Zeiten, in denen bestimmte Skalenteile — 5, 10, 15, 20 usw. — erreicht waren, geschrieben wurden. So konnte die ganze Kurve in einem Zuge geschrieben werden.

Die Auswertung der Meßergebnisse geschah in der Weise, daß für jeden gemessenen Punkt aus ε und t die Konstante berechnet wurde. Ein Fallen der K bedeutet also stets ein Fallen der ε, das bedeutet, daß stärkere Ströme nötig waren, um den von der Theorie geforderten Effekt (z. B. das Erreichen der Reizschwelle) zu erzielen.

Die Auflösung von (10) nach K ergibt:

$$\frac{\varepsilon}{RT} = \log(1 + K\sqrt{t}),$$

$$10^{\frac{\varepsilon}{RT}} = 1 + K\sqrt{t},$$

$$\frac{10^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1}{\sqrt{t}} = K.$$

Für kleine Werte von ε kann man durch Weiterentwicklung dieser Formel eine Annäherungsformel in folgender Weise aufstellen: Geht man zur Basis der natürlichen Logarithmen über, so erhält man:

$$\frac{e^{\frac{\varepsilon \cdot 0{,}4343}{RT}} - 1}{t} = K.$$

Wird dann für die e-Funktion eine Exponentialreihe entwickelt, so erhält man:

$$\frac{1 + \frac{\varepsilon \cdot 0{,}4343}{0{,}058} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\varepsilon \cdot 0{,}4343}{0{,}058}\right)^2 + \cdots - 1}{t} = K.$$

Da das lineare ε-Glied eine sehr kleine Größe ist, z. B. für $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-3}$ Volt: 0,037, so kann man in guter erster Annäherung — bei dem angenommenen Beispiel beträgt der Fehler nur etwa 1,5 % — auf alle folgenden Glieder verzichten und erhält so:

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt{t}} = \text{const},$$

eine Formel, deren Gültigkeit für kleine ε-Werte sich leicht nachprüfen läßt.

Bei den Versuchen mit Quecksilber bestand die Zelle, in Nachahmung der Verhältnisse des von Bunzel benutzten Kapillarelektrometers, aus einem etwa 250 ccm fassenden Becherglas, dessen Boden, mit Quecksilber bedeckt, als große, praktisch unpolarisierbare Elektrode diente. Als Gegenelektrode diente ein J-förmiges Glasrohr von ziemlich engem Querschnitt mit Quecksilber gefüllt. Als Zuleitungen dienten in Glas eingeschmolzene Platindrähte. Als Elektrolyt diente H_2SO_4 mit $HgSO_4$, das nur sehr schwer löslich ist, gesättigt, wobei die Polarisation nur von den Quecksilberionen abhängt, während die Säure nur als gut leitender indifferenter Elektrolyt mit gemeinsamem Anion nötig war.

Die Versuche ergaben nichts wesentlich Neues gegenüber denen von Bunzel. Nur wurden Abweichungen der ε nach unten bereits bei niedrigeren Stromdichten[1] gefunden — 0,01 Amp./qdm gegen 0,03 bei Bunzel.

Sehr störend wirkte bei vielen Zellen, die darum nicht verwendet wurden, daß die Elektroden ein Ruhepotential oft von 6 bis 10 mV hatten.

Es folgen einige Tabellen.

Tabelle 1.

Versuch 8a. Die Schwefelsäure war gesättigt mit dem Quecksilbersalz, Spannung $V = 2$ Volt, Widerstand $W = 3500$ Ohm, Elektrodenfläche = 1,168 cm². Kleine Elektrode als Anode, Stromdichte i = etwa 0,005 Amp./qdm. Die Werte von ε sind in Millivolt angegeben, die Werte der zweiten Reihe sind aus dem Mittelwert der K berechnet.

ε gemessen	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
ε berechnet	4,5	7,49	9,47	12,8	15,0	18,5
t in Sekunden	1,4	4,4	7,8	16,2	24,4	50,0
K	0,186	0,165	0,171	1,160	0,165	(0,145)
	Mittel der K: 0,165					

[1] Die Abhängigkeit der ε von der „Stromdichte" in den vorliegenden Versuchen und bei Bunzel ist sinngemäß zu ersetzen durch eine Abhängigkeit von der Elektrizitätsmenge, welche in der Polarisationszeit durch den Zellenquerschnitt transportiert wird. So erklärt es sich, daß für niedrigere Stromdichten die Formel für längere Zeiten erfüllt ist, während für höhere Stromdichten die Formel nur für kürzere Zeiten gilt.

Ähnliche Werte ergab Messung 12, unter den gleichen Bedingungen kathodisch polarisiert.

Tabelle 2.

ε gemessen	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
$\mathfrak{E}$ berechnet	5,16	7,4	9,92	12,68	16,36	(20,9)
t in Sekunden	1,6	3,6	7,2	13,2	25,8	51,8
K	0,174	0,183	0,182	0,177	0,168	(0,147)
	Mittel der K: 0,180					

Für längere Polarisationszeiten, d. h. bei Durchgang größerer Elektrizitätsmengen durch die Zelle, zeigten sich in allen Versuchen mehr oder weniger starke Abweichungen der ε-Werte nach unten.

Bei den Versuchen mit Silberzellen bestanden die Elektroden aus etwa 1 mm starken rechteckigen gleich großen Platten chemisch reinen Silbers mit einer Oberfläche von 8 cm^2 (4 : 2). Sie waren so geschnitten, daß eine etwa 2 cm lange, 2 mm breite Silberzuführung bestand, an die ein Kupferdraht angelötet wurde. Die gesamte Zuführung wurde in dünne Glasröhren von etwa 10 cm Länge dicht eingekittet, und die Rückflächen der Platten mit dem gleichen isolierenden Kittmittel bedeckt, im Anfang mit weißem Siegellack, später mit Picein. Die Elektroden wurden in 0,5 bis 2 cm Abstand einander gegenüber so befestigt, daß der Abstand während eines Versuches konstant blieb, eine Zeitlang in einer Art Schiebekassette, später so, daß die Glasröhrchen miteinander verkittet wurden. Die Elektroden wurden für jeden Versuch frisch gereinigt und gekittet, geschmirgelt, mit Äther, verdünnter Salpetersäure, heißem destillierten Wasser gewaschen, zuletzt in der Elektrolytflüssigkeit abgespült. Für einige Versuche wurden die Elektroden in einer Silbercyankalilösung gegen eine Platinelektrode versilbert, doch wurde dieses Verfahren aufgegeben, da dieser Silberüberzug bei den geringsten chemischen Verunreinigungen ganz besonders leicht zerstört wurde. Auch die gewöhnlichen Silberelektroden verdarben sehr häufig, wurden plötzlich innerhalb weniger Sekunden schwarz, erhielten dicke Niederschläge von metallischem Silber, bei Anwesenheit von Chlorionen in der Lösung auch von Chlorsilber. War der Äther mit geringen Mengen organischer Substanzen verunreinigt, die nach dem Verdunsten auf den Elektroden blieben, so schwärzten sich diese, ebenso auch die Lösung.

Alle diese chemischen Einflüsse bewirkten Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden, die häufig erst langsam während der Messungen auftraten, welch letztere dadurch wertlos wurden.

Aber auch ohne sichtbare chemische Einflüsse zeigten manche Elektrodenpaare Potentialdifferenzen, und zwar waren merkwürdigerweise bestimmte Elektroden diesen Störungen gegenüber besonders anfällig, und trotz sorgfältigster Behandlung unbrauchbar, während andere Elektroden wochenlang angewendet werden konnten. Diese Schwierigkeiten bei Verwendung von Silberelektroden wurden übrigens auch von früheren Untersuchern festgestellt (z. B. Mortimer und Pearce[1] in einer Arbeit über Restströme).

Als Zelle diente wieder ein Becherglas von etwa 250 ccm. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch von KNO_3 (als indifferenter gut leitender Bestandteil) und $AgNO_3$ in Konzentrationen von 0,0002 bis 0,002 n benutzt.

Um ähnliche zeitliche Verhältnisse, wie bei den Versuchen mit Quecksilber und Schwefelsäure zu schaffen, war es nötig, die Stromdichte noch auf ein Zehntel herabzusetzen. Bei höheren Stromdichten zeigten sich auch hier Abweichungen der ε-Werte (siehe die Tabellen) für längere Polarisationszeiten, während für den Anfangsteil der Kurve die Formel erfüllt ist (siehe Anmerkung S. 268).

Weitere Abweichungen der ε-Werte von der Theorie, die sich auch hier durch einen Gang der K-Werte zeigten, ergaben sich bei Polarisationsversuchen mit sehr niedrigen Silberkonzentrationen (0,0002 fach normal und darunter) wohl dadurch, daß durch minimale Auflösung der Silberplatten die Konzentration in der Lösung langsam erhöht wurde. Es fiel auch auf, daß bei diesen Zellen, wenn sie einige Zeit, etwa einen Tag, gestanden hatten, die Polarisationswerte unter sonst gleichen Bedingungen niedriger waren, als bei den frischen Zellen, was gleichfalls für eine langsame Konzentrationserhöhung spricht. Dagegen war bei den mittleren angewandten Konzentrationen — 0,001 bis 0,0005 n — nach einiger Zeit eher eine leichte Erhöhung der Polarisation zu verzeichnen. Wartete man noch länger, so blieb dann die Polarisation konstant, solange die Zelle überhaupt brauchbar war.

Als ein drittes Moment zur Herabsetzung der Polarisation bei längerem Stromfluß, d. h. länger als 8 bis 10 sec, wurden Konvektions- bzw. Wirbelströmungen gefunden, welche auftraten, wenn die Elektroden senkrecht standen, dadurch, daß die Schichten der stärkeren Metallionenkonzentrationen an der vertikalen Elektrode nach unten sanken und so, durch Umrühren der Flüssigkeit, die Diffusion verstärkten, die der Pola-

[1] F. S. Mortimer und J. N. Pearce, Journ. phys. chem. **21**, 1275, 1917.

risation entgegenwirkt. Dieses Phänomen zeigte sich noch besonders verstärkt, wenn bei horizontal gestellten Elektroden die Anode und damit die Schicht der stärkeren Konzentration oben lag, und verschwand bei einer Umkehrung der Pole.

Die ersten Versuche mit Silberelektroden, bei denen noch alle Fehlerquellen wirksam waren, zeigten einen starken Abfall der ε- und der K-Werte mit Zunahme der t.

Die Abhängigkeit der Polarisationswerte von der Diffusionsvermehrung durch verkehrte Schichtung der Ionen zeigt Tabelle 3, bei der die übrigen Fehlerquellen ausgeschaltet sind.

Tabelle 3.

Messung 37 c. Silber gegen 0,0005 n $AgNO_3$, i = 0,0002 Amp./qdm. Die Elektroden liegen horizontal, Anode oben.

ε gemessen (Millivolt)	10,0	12,0	15,0	18,0	20,0	22,0	24,0	25,0
t in Sekunden . . .	0,4	1,0	1,4	2,6	4,4	8,6	19,0	24,6
K	0,347	0,259	0,293	0,256	0,232	0,187	0,140	0,130

Nach der Umkehrung der Elektroden ergaben sich wesentlich bessere Zahlen. Es wurden bei diesen Versuchen die Zeiten mit dem Trommelchronographen registriert. Dieses Verfahren gestattete erstens genauere Zeitmessungen, als das Ablesen mit der Stoppuhr, und hatte den weiteren Vorzug, daß so in einem Zuge der ganze Verlauf einer Polarisationskurve aufgenommen werden konnte, was bei der zeitweise herrschenden Instabilität, besonders bei niedrigen Ag-Ionenkonzentrationen, ein großer Vorzug war. (Wegen seiner Unbequemlichkeit für einen einzelnen Beobachter wurde es später bei stabileren Verhältnissen aufgegeben.)

Es folgt die Tabelle eines Versuches, bei dem einzige Störung die durch zu niedrige Silberionenkonzentration verursachte Konzentrationsinstabilität zu sein scheint.

Tabelle 4.

Versuch 41. i = 0,0003 Amp./qdm, $AgNO_3$ = 0,0003 n.

ε gemessen (Millivolt) . .	20,0	25,0	30,0	35,0
t in Sekunden	1,35	2,43	3,57	7,93
K	0,188	0,181	0,184	0,148

Diese Störung ist verschwunden in der nächsten Tabelle.

Tabelle 5.

Versuch 42 c. i = 0,0003 Amp./qdm, $AgNO_3$ = 0,001 n.

ε gemessen (Millivolt) . .	5,0	10,0	15,0	20,0
t in Sekunden	0,47	1,32	4,72	10,0
K	0,152	0,199	0,160	0,154

Dieser Versuch folgt gut der Theorie, nur ein Punkt fällt heraus. Der nächste Versuch, bei dem die Stromdichte verdoppelt wurde, zeigt schon bei mittleren Zeiten geringe Abweichungen, die sich wohl daraus erklären lassen, daß die „Stromdichte" eben anfing, zu groß zu werden.

Tabelle 6.

Versuch 42 d. $i = 0{,}0006$ Amp./qdm, sonst wie 42 c.

e gemessen (Millivolt) . .	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
t in Sekunden	0,86	1,59	2,7	4,2	8,7
K	0,374	0,397	0,391	0,397	0,340

Die Abweichungen mit zunehmender Stromdichte (siehe Anm. S. 268) zeigen gut auch die drei folgenden Versuche, bei denen zum besseren Vergleich der Tabellen untereinander die K-Werte noch durch die i-Werte dividiert wurden.

Tabelle 7.

Versuch 45 a. $AgNO_3 = 0{,}002$ n, $i = 0{,}0005$ Amp./qdm.

e gemessen (Millivolt) . .	10,0	15,0	20,0	25,0
t in Sekunden	0,8	1,8	4,05	12,8
K	0,246	0,259	0,242	0,226
K/i	492	518	485	452

Tabelle 8.

Versuch 45 b. $i = 0{,}00075$, sonst wie 45 a.

e gemessen (Millivolt) . .	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
t in Sekunden	0,73	1,18	2,47	4,72	11,26
K	0,406	0,449	0,409	0,394	0,299
K/i	541	599	545	525	399

Tabelle 9.

Versuch 45 c. $i = 0{,}001$, sonst wie 45 a.

e gemessen (Millivolt) . .	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
t in Sekunden	0,684	1,2	1,85	3,27	12,8
K	0,589	0,587	0,599	0,555	0,339
K/i	589	587	599	555	339

Während bei dem Versuch von Tabelle 7 der K-Wert für $t =$ etwa 12 sec nur um einige Prozent gesunken ist, zeigt Tabelle 8 einen Abfall um 25 %, Tabelle 9 einen Abfall um mehr als 40 %.

Weiterhin wurden Versuche mit einer kleinen Silberelektrode gemacht, die einer sehr großen, praktisch unpolarisierbaren Elektrode gegenüberstand. Auch hier zeigten sich befriedigende Ergebnisse.

Tabelle 10.

Versuch 59. $AgNO_3 = 0{,}001$ n, $i = 0{,}000\,54$ Amp. qdm.
Die oben liegende kleine Elektrode wurde kathodisch polarisiert.

ε gemessen (Millivolt) . .	21,6	27,6	34,0	41,0
t in Sekunden	0,8	3,6	7,6	16,4
K	(1,51)	1,05	1,04	1,02

Bei den Versuchen mit gleich großen Silberelektroden setzten sich die ε-Werte zusammen aus der Polarisation an der Kathode und der an der Anode. Bei den übrigen Versuchen bezieht sich die Angabe der ε-Werte nur auf die Polarisation einer Elektrode.

Versuche mit langsamem, sinusförmigem Wechselstrom. Die in diesen Versuchen geprüfte Gleichung für Wechselstrom wird analog der Formel (9) aus den Gleichungen (5) und (8) abgeleitet. Wir erhalten so den Ausdruck:

$$\varepsilon = RT \log\left[1 + \frac{a v}{c_0 \sqrt{n k}} \cdot \sin\left(n t + \frac{\pi}{4}\right)\right] \tag{11}$$

oder

$$\varepsilon = 0{,}058 \log\left(1 + K \frac{i}{\sqrt{n}}\right). \tag{12}$$

Ebenso wie bei der Prüfung der Gleichstromformel wurde hier die Konstante K berechnet:

$$\frac{(10^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1) \cdot \sqrt{n}}{i} = K.$$

Auch hier läßt sich für kleine Werte von ε nach der gleichen Umwandlung eine Annäherungsformel aufstellen:

$$\frac{\varepsilon \cdot \sqrt{n}}{i} = \text{const.} \tag{13}$$

Bei einigen Versuchen mit langsamen Wechselströmen wurde auch die Gleichung (5a): $\frac{i}{\sqrt{n}} = \text{const}$ geprüft in der Weise, daß der zur Erreichung eines ganz bestimmten Polarisationsausschlages nötige Strom für die verschiedenen Wechselzahlen variiert wurde. Dadurch wurden die Versuche zu Modellversuchen der Nervenreiztheorie.

Bei allen diesen Versuchen wurden nur Silberzellen verwandt. Und zwar wurden, der zu erwartenden wesentlich niedrigeren Polarisationen wegen, mehrere Zellen hintereinander geschaltet. Die Elektroden, die von der gleichen Art und Größe waren, wie die bei den Gleichstrom-

versuchen, und die in der gleichen Weise behandelt und gereinigt wurden, standen bei diesen Versuchen, in denen es keine Vorzugsstromrichtung gab, senkrecht in der Elektrolytflüssigkeit.

Es wurden zwei prinzipiell verschiedene Arten der Wechselstromerzeugung verwandt, und dementsprechend zerfielen die Versuche in zwei Gruppen.

Zur Erzeugung langsamer Schwingungen von 13 bis 80 Wechseln pro Sekunde wurde ein Sinusinduktor nach Kohlrausch benutzt, der mit einem Motor angetrieben wurde. Die Umdrehungszahl des Magnets, welche gleich der Wechselzahl ist, wurde mit einem eingebauten Tourenzähler gemessen.

Für schnellere Schwingungen — 600 bis 8000 sec — wurde eine Röhrensenderschaltung aufgebaut. Als Meßinstrument wurde das erste Modell eines neuen hochempfindlichen Dynamometers verwandt, das nach dem Prinzip des von Bellati angegebenen Instrumentes von Herrn Alfred Pfeiffer[1] im Berliner physikalischen Institut mit neuen Mitteln, insbesondere mit Eisen von hoher Anfangspermeabilität, neu durchgerechnet und auf höchste Leistungsfähigkeit gebracht worden ist.

Nach dem einfachen Prinzip dieses Dynamometers ist ein System aus dünnen Plättchen weichen, sehr sorgfältig entmagnetisierten Eisens von der genannten Beschaffenheit unter einem Winkel von 45° zur Achse einer wechselstromdurchflossenen Spule im Felde dieser Spule aufgehängt. Da nun mit der Stromrichtung sich auch die Magnetisierung umkehrt, wird das System immer in der gleichen Richtung abgelenkt. Das System wurde bei dem hier benutzten Modell in ein Dubois-Rubenssches Kugelpanzergalvanometer eingebaut, dessen Spulen hintereinander geschaltet einen Widerstand von 200 Ohm hatten. Durch den Kugelpanzer wurde das System genügend gegen erdmagnetische Einflüsse abgeschirmt, so daß die Ablesung des auf einer gut gedämpften Juliusschen Aufhängung aufgestellten Instrumentes, abgesehen von zu Zeiten recht starken mechanischen Erschütterungen, eine ziemlich gute war. Die Ablesung der quadratischen Ausschläge geschah mit Fernrohr und Skale. Die Werte wurden aus einer Eichkurve interpoliert. Die Empfindlichkeit des hier verwendeten Modells betrug bei einem Skalenabstand von 5 m und bei einer ganzen Schwingungsdauer von etwa 12 Sekunden etwa 2,5 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Amp. für 1 mm für kommutierten Gleichstrom und für Wechselstrom von 300 Perioden. Bei hohen Frequenzen zeigte sich eine

[1] Siehe die demnächst erscheinende Dissertation von Alfred Pfeiffer.

sehr starke Abnahme der Empfindlichkeit mit zunehmender Frequenz, so daß für jede Ablesung neu geeicht wurde. Für die Versuche mit dem Sinusinduktor konnte dagegen das Dynamometer wie ein gewöhnliches Galvanometer benutzt werden. Die Schaltung bei den Versuchen mit langsamen Wechselströmen war so angelegt, daß, mit Hilfe eines Doppelschalters, der Sinusinduktor entweder über einen Widerstand von 200 bis 2000 Ohm direkt, oder über die Zellen und den Widerstand kurz geschlossen werden konnte.

Das Dynamometer lag an den mittelsten Knöpfen einer Wippe. An einem der äußeren Knopfpaare der Wippe lagen die Zellen, an dem anderen äußeren Knopfpaar der Wippe ein abgezweigter Teil des Widerstandes, 2 bis 4 Ohm. So konnte durch Umlegen der Wippe auf das Knopfpaar 1 . 1 und durch Stellung des Doppelschalters auf 1 die durch den Sinusinduktor erzeugte Wechselspannung potentiometrisch gemessen werden, dadurch wurde i bekannt. Durch Umlegen der Wippe und Schalter auf 2 konnte dann die Polarisation gemessen werden.

Die Gruppe dieser Versuche ergab, trotzdem mit großer Sorgfalt alle irgend möglichen Fehlerquellen ausgeschaltet wurden, keine durchweg im Sinne der Theorie befriedigenden Resultate.

Es wurden stets mit abnehmenden Frequenzen die Polarisationen größer, als zu erwarten war, was sich in einem Gang der Konstanten K zeigte, die proportional mit den ε stiegen. Immerhin waren die Abweichungen nur gering, und es lag außerhalb des Interesses dieser Arbeit, sie näher zu untersuchen.

[Für die Versuche, in denen die Formel (5a)

$$\frac{i}{\sqrt{n}} = C$$

geprüft wurde, fielen entsprechend die C-Werte, die den K-Werten umgekehrt proportional sind, wie leicht zu sehen ist.]

Es folgen einige Tabellen.

Tabelle 11.

Versuch 11. 2 Zellen hintereinander. Elektrodenabstand etwa 1 cm. $AgNO_3$-Ionenkonzentration = 0,0005 n.

n/sec	74	67,5	57	46,5	37	27,5	21,8
i in Amp. 10^{-3} . .	0,95	0,925	0,888	0,813	0,70	0,538	0,438
ε in Volt . 10^{-3} . .	4,8	5,05	5,25	5,55	5,6	5,45	5,2
K	1901	1972	1971	2048	2155	2355	2442

Es folgen die Tabellen zweier Versuche, in denen die ε konstant gehalten wurden [Formel (5a)].

Es zeigte sich eine leichte Verbesserung im Gange der Konstanten C gegenüber dem Versuch mit geringerem Elektrodenabstand, dadurch, daß stärkere Ströme i nötig wurden, um denselben Wert zu erreichen.

Tabelle 12.

Versuch 10b. Eine Zelle $AgNO_3$ in 0,001 n Konzentration. Abstand der Elektroden 2 cm.

n/sec	71,5	62	52,5	42	31,75
i in Amp. . 10^{-3} . .	1,48	1,31	1,08	0,975	0,857
$C = \frac{i}{\sqrt{n}}$, $C \cdot 10^{-4}$.	1,75	1,67	1,49	1,47	1,51

Tabelle 13.

Versuch 10c. Siehe 10b, nur ist der Abstand der Elektroden = 4 cm.

n	71,5	62	52,5	42	31,75
$i \cdot 10^{-3}$	1,48	1,36	1,2	1,08	0,93
$C \cdot 10^{-4}$	1,75	1,73	1,65	1,67	1,644

Es folgen einige Versuche, in denen die Ag-Konzentrationen und die Stromstärken variiert wurden.

Tabelle 14.

Versuch 18. $AgNO_3$ in 0,0005 n Konzentration. 4 Zellen. Es wurden sehr viel kleinere Ströme verwendet.

n/sec	79	71,5	64	55,5	46,5	39	30,5	21,8	13,8
i in Amp. . 10^{-4}	0,988	0,95	0,925	0,875	0,8	0,7	0,588	0,45	0,3
ε in Volt . 10^{-3}	3,5	3,6	3,7	3,8	3,8	3,75	3,6	3,35	2,8
$K \cdot 10^{-2}$ . . .	134,2	136,8	136,8	138,6	138,8	143,2	144,4	125,1	145,3

Die folgenden Versuche wurden nach der Formel (13) berechnet und zeigen die gleichen Verhältnisse wie die übrigen Versuche.

Die hier auftretende Konstante ist proportional der Konstante K.

Tabelle 15.

Versuch 22. 4 Zellen hintereinander; es wurden kleinere Ströme verwandt. $AgNO_3$-Konzentration = 0,0005 n.

n/sec	i in Amp. . 10^{-4}	ε in Volt . 10^{-3}	Const $= \frac{\varepsilon\sqrt{n}}{i}$
79	0,9375	3,0	284,3
71,5	0,9125	3,3	305,7
64	0,8875	3,8	334,7
55,5	0,85	3,85	337,5
46,5	0,8	3,95	336,7
39	0,7	3,85	343,5
30,5	0,575	3,4	329,3
21,8	0,425	3,2	351,6

Tabelle 16.

Versuch 23. Dieselben Versuchsbedingungen wie in 22, nur $AgNO_3$-Konzentration = 0,002 n.

n/sec	i in Amp. . 10^{-4}	ε in Volt . 10^{-3}	Const $= \frac{\varepsilon\sqrt{n}}{i}$
79	0,9375	2,05	194,4
71,5	0,9125	2,15	199,2
64	0,8875	2,3	207,3
55,5	0,85	2,4	210,4
46,5	0,7625	2,4	214,5
39	0,675	2,3	212,8
30,5	0,55	2,2	220,9
21,8	0,425	2,1	230,6

Versuche mit schnelleren Schwingungen. Diese Versuche boten zum Teil recht große experimentelle und meßtechnische Schwierigkeiten. Die Apparatur wurde in zwei räumlich streng getrennten Teilen aufgestellt. Zur Schwingungserzeugung diente statt des Sinusinduktors eine Senderöhrenschaltung. Auch der Meß- bzw. Polarisationskreis wurde vollständig verändert. Die verwendeten Senderöhren hatten Wolframkathoden, die zur Weißglut erhitzt wurden. Röhren mit Oxydkathoden konnten nicht benutzt werden, da deren Leistungen nach kurzer Zeit für die geforderte Versuchsgenauigkeit zu inkonstant wurden. Die Anodenspannung betrug 800 bis 1000 Volt. Als Kapazitäten im Schwingungskreis wurden Kondensatorensätze von Hartmann und Braun benutzt, die von 1 bis 0,01 Mikrofarad variiert werden konnten. Als Selbstinduktionen dienten große Spulen der Radioindustrie zwischen 0,167 und 0,01 Henry, die mit den Selbstinduktionsnormalen des Instituts geeicht wurden.

Die Abnahme der Wechselströme erfolgte mit Hilfe eines induktiv gekoppelten aperiodischen Kreises. Die ganze Sendeapparatur, einschließlich der Abnahmespule, war isoliert in einem geerdeten Blechkasten aufgebaut. Die Meß- und Polarisationsapparatur stand 4 bis 5 m davon entfernt. Die Verbindung war im Anfang eine lange Doppellitze, später wurde Bleikabel verwendet.

Da bei höheren Wechselzahlen das bei dieser Arbeit benutzte Dynamometermodell nicht mehr frequenzunabhängig war, und da andererseits die Selbstinduktion der Dubois-Rubensschen Spulen mit zunehmender Frequenz die Empfindlichkeit ganz bedeutend, bei den höheren Wechselzahlen um mehrere Zehnerpotenzen, herabsetzte, wurden neue Veränderungen der Apparatur nötig. In den aperiodischen Abnahmekreis wurden außer einem Regulierwiderstand von einigen hundert Ohm ein

Hitzdrahtmilliamperemeter, mit einem Meßbereich zwischen 20 und 200 Milliampere, und ein gerader kapazitäts- und induktionsfreier Konstantanwiderstand von 0,2 Ohm gelegt. Der Spannungsabfall bei bekannter Stromstärke wurde dann am Dynamometer abgelesen. Durch Variation der Heizspannung und damit der Stromstärke konnte dann bei festgehaltenem Kopplungsverhältnis der Spulen, ohne allzu große Änderung der nach der Thomsenschen Schwingungsformel berechneten Frequenz, eine Eichkurve für jede Frequenz neu aufgestellt werden, so daß bei einer Versuchsreihe oft 6 bis 8 Eichungen nötig waren. Trotzdem waren die Eichkurven nicht sicher, da auch die geringste Veränderung der Heizspannung eine geringe Frequenzänderung hervorrief.

Es wurde darum bei den späteren Versuchen ein Verfahren zur Eichung angewandt, das wesentlich exakter und dabei bequemer war. Es wurde nur für einen bestimmten Strom i im angekoppelten Kreise, der auch bei der Polarisationsmessung ungeändert blieb, ein Punkt der Eichkurve aufgenommen und in der folgenden Weise ausgewertet:

Angenommen, bei einem Strom $i = 100$ mA sei der Ausschlag für den Spannungsabfall an 0,2 Ohm, d. h. für 20 Millivolt = 100 mm der Skale gewesen, bei der nachfolgenden Polarisation habe sich ein Ausschlag von 25 mm ergeben, dann wurden die Spannungswerte in eine der alten quadratischen Eichkurven für kommutierten Gleichstrom projiziert, in denen die Abszissen Skalenteile, die Ordinaten dazugehörende Spannungen bedeuteten. Es wurde also für 100 mm einer solchen Eichkurve der Ordinatenwert = 20 mV gesetzt und entsprechend der quadratischen Form der Ausschläge des Instruments, die von der Frequenz nicht berührt wird, für den Ausschlag von 25 mm die zugehörige Spannung von 10 mV abgelesen usw.

Diese Art der Eichung mit einem einzigen Meßpunkt ergab sehr genaue Werte, die durch Vergleichung der Projektionen auf den verschiedenen Eichkurven des Dynamometers festgestellt wurde.

Um bei diesen Frequenzen überhaupt am Dynamometer einen Ausschlag zu erhalten, mußte die Selbstinduktion der Dubois-Rubensschen Spulen durch geeignete Kapazitäten kompensiert werden.

Das Dynamometer wurde für jede Frequenz durch parallel geschaltete Kapazitätensätze, Dreh- und Plattenkondensatoren auf ein sehr scharf hervortretendes Resonanzmaximum gebracht. Diese Abstimmung ist zugleich die beste Garantie für die reine Sinusform des Wechselstromes, die ja sonst auch bei den Schwingungen von Senderöhren nicht vollständig ist. Diese Abstimmung des Meßinstrumentes auf die Frequenz

des Senders, die übrigens bei 10000 Frequenzen pro sec infolge des Mißverhältnisses der dabei notwendigen sehr kleinen Kapazitäten zu den recht großen Selbstinduktionskoeffizienten der in diesem Modell verwendeten Spulen eine Grenze fand, brachte notwendig eine neue Schwierigkeit mit sich. Schon bei mittleren Frequenzen wurde das über den Eichwiderstand oder über die Zellen geschlossene abgestimmte Instrumentsystem zu einem Empfangskreis. Es traten unverhältnismäßig große Ausschläge auf, selbst wenn im angekoppelten Abnahmekreis kein Strom floß. Hierbei wirkten besonders der Zuführungsdraht, aber auch alle anderen Drähte der Apparatur als Antennen. Dieser Effekt konnte dadurch etwas zurückgedrängt werden, daß der Zuführungsdraht durch ein Bleikabel ersetzt wurde, dessen äußere Hülle geerdet wurde, und dadurch, daß auch alle übrigen Drähte in geerdeten Metallrohren verlegt wurden. Trotz aller dieser Maßregeln blieben diese Antennenausschläge noch immer ziemlich groß und waren bei den höheren Frequenzen stärker als die Eich- bzw. Polarisationsausschläge. Dabei waren diese Antenneneffekte keineswegs immer konstant, sondern schwankten häufig so schnell, daß eine Messung dadurch unmöglich wurde. In ruhigen Augenblicken und bei nicht allzu hoher Frequenz konnten jedoch noch relativ genaue Beobachtungen in der folgenden Weise gemacht werden:

Trat bei einer Eichung des Dynamometers, bevor der Strom im angekoppelten Kreise geschlossen war, ein induktiver Ausschlag des Instrumentes von n Skalenteilen auf und vergrößerte sich der Ausschlag bei Stromschluß auf $4\,n$, so war, da die Ausschläge ja quadratisch ansteigen, der induktive Anteil gleich dem galvanischen Anteil.

Bei der Projektion auf die normale Eichkurve wurden also zuerst vom Nullpunkt an z. B. 25 Skalenteile für den induktiven Anteil abgetragen; betrug der Gesamtausschlag 100 Skalenteile, so wurden diese wieder vom Nullpunkte aus gerechnet, und der wirkliche galvanisch erhaltene Anteil waren die 75 Skalenteile von 25 bis 100, welche einen beträchtlich anderen Wert haben, als die 75 Skalenteile von 0 bis 75, wenn beide Werte durch Projektion auf die lineare Ordinatenachse gewonnen werden. Ein Vorteil, der sich unerwartet aus diesen Schwierigkeiten ergibt, ist der, daß sehr kleine Spannungen, welche ohne diese „Vorspannungen“ keine meßbaren Ausschläge mehr ergaben, als Zusätze zu großen „Vorspannungen“ noch recht gute, deutliche Ausschläge ablesen lassen. Voraussetzung für die Brauchbarkeit einer solchen Ablesung ist natürlich die Konstanz der „Vorspannung“ während der Ablesung, was nicht immer, aber doch in vielen Fällen erfüllt war.

Die gleichen Überlegungen gelten auch dann, wenn das Dynamometersystem über die Zellen geschlossen ist. Die Ströme, die dabei in diesem Schwingungskreise fließen, sind im Verhältnis zu den polarisierenden Strömen so gering — 1 % und weniger, wie sich leicht sehen läßt —, daß sie für die Polarisation keine irgendwie meßbare Rolle spielen.

Es ist verständlich, daß bei diesen Schwierigkeiten nur ein kleiner Teil der Versuche zu verwerten ist.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, daß in den großen Metallmassen des Dubois-Rubensschen Kugelpanzers und in den Metallkernen der Spulen bei hohen Frequenzen Foucault- und Wirbelströme auftreten, die die Energie des Stromes stark schwächen. Ein Teil dieser Metallmassen konnte beseitigt werden, indem die Panzerung der Spulen und der zweite Kugelpanzer weggelassen wurden, doch blieben die Kupferkerne der Spulen übrig. Ein Nachteil des Wegfalls der Panzerung war, als das Instrument nur durch den äußeren Zylinderpanzer gestützt war, daß erdmagnetische Einflüsse sich geltend machten, so daß die Ruhelage des Instrumentes verschlechtert wurde. Da die Rubensschen Spulen innen Stanniolbeläge tragen, ergab sich als weitere Schwierigkeit das gelegentliche Auftreten von kapazitativen Störungen. Es mußten dann die Stanniolplatten kurz geschlossen werden, und zu diesem Zweck das ganze Instrument auseinandergenommen, neu zusammengesetzt und geeicht werden.

Zur Messung der Polarisation wurde das Dynamometer mit einer Wippe, wie in den früheren Versuchen, an die Zellen gelegt. Zur Berechnung der polarisierenden Ströme wurde die folgende Anordnung getroffen.

Mit Hilfe eines Doppelschalters konnte statt des Eichwiderstandes w_2 ein ebenfalls induktions- und kapazitätsfreier, gespannter Draht w_3 von 4,35 Ohm in den Abnahmekreis eingeschaltet werden. Da hier der Spannungsabfall ein wesentlich höherer war, konnte die an den Enden von w_3 herrschende Spannung, über einen Widerstand w_4 an die Zellen gelegt, einen genügend starken polarisierenden Strom ergeben. Der Widerstand w_4 betrug in den verschiedenen Fällen etwa 80 bis 30 Ohm; er bestand gleichfalls aus einem gespannten Konstantandraht von 0,03 mm Dicke. Diese Widerstände waren an Kupferdrähte gelötet und in dünne Glasröhren eingekittet.

Der geringe Fehler, der durch Verzweigung von i für die Berechnung hier gemacht wird, spielt keine Rolle, da er konstant ist, und da es sich bei dieser Untersuchung nicht um absolute Werte handelt.

Die Ergebnisse dieser Messungen entsprachen im allgemeinen den Forderungen der Theorie besser als die Werte für langsame Wechselströme. Doch zeigte sich in einer größeren Zahl von Versuchen bereits hier ein Abfall der Polarisationswerte im gleichen Sinne, wie er sich bei Nervenreizversuchen ergeben hatte, und wie er auch, wenngleich in viel stärkerem Grade, bei einer Reihe späterer Versuche durch Zusätze zum Elektrolyten erzwungen werden konnte. Es folgen einige Tabellen.

Tabelle 17.

Versuch 35. 4 Zellen. $AgNO_3 = 0{,}0005$ n.

n/sec	1231	2833	3994	6037
i in Amp. . 10^{-3} . .	1,99	5,07	5,07	5,07
ε in Volt . 10^{-3} . .	7,5	13,8	11,3	8,4
K	6131	6100	5522	6070

Tabelle 18.

Versuche 43 und 44. $AgNO_3 = 0{,}0005$ n.

n/sec	871	1231	1472	1947	3011
i in Amp. . 10^{-3} . .	3,62	5,29	6,41	6,41	13,4
ε in Volt . 10^{-3} . .	15,5	18,35	19,5	15,5	17,3
K	6926	7100	6995	5853	4660

Es wurden bei diesen Versuchen keine höheren Ag-Konzentrationen verwandt, da die Polarisation dabei zu kleine, nur noch sehr ungenau feststellbare Werte angenommen hätte.

Tabelle 19.

Messung 53 (die beiden ersten Punkte von Messung 50). 2 Zellen. $AgNO_3 = 0{,}0005$ n.

n/sec	520,4	615,7	1231	1472	1947	3081	3764	5322
i in Amp. . 10^{-3} . .	5,02	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57
ε in Volt . 10^{-3} . .	16,62	16,42	14,07	13,03	10,3	7,92	9 (?)	7,5 (?)
K	4655	4688	4711	4669	4017	3690	4730 (?)	4543 (?)

Für $n = 7528$/sec war die Polarisation qualitativ noch sehr deutlich erkennbar, jedoch als kleine Differenz zweier großer Ausschläge nicht mehr mit Sicherheit meßbar. Unsicher sind auch schon die beiden letzten Stellen der Tabelle. Die „Antenneneffekte" beginnen bereits bei $n =$ etwa 2000. Ähnliches gilt für den folgenden Versuch.

Tabelle 20.

Messung 68. 2 Zellen. $AgNO_3 = 0{,}0005$ n.

n/sec	779	871	1231	1592	2750	4357
i in Amp. . 10^{-3} . .	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	7,31
ε in Volt . 10^{-3} . .	21	18,5	16,7	13,9	11,9	8,54 (?)
K	4482	3943	4069	3630	3942	4593 (?)

Versuche zur Herabdrückung der Polarisation durch Zusätze. Bei Nervenreizversuchen durch hochfrequente Wechselströme waren (vgl. S. 266) mit zunehmender Frequenz stets größere Ströme, als der Theorie entspricht, zur Erreichung der Reizschwelle nötig.

Wie Prof. Nernst vermutet, ist diese Erscheinung identisch mit derjenigen, daß bei Gegenwart einer kleinen Menge eines Depolarisators im Elektrolyten, beim Durchgang einer kleinen Elektrizitätsmenge durch ein elektrolytisches System (z. B. bei schnellen Schwingungen), die Polarisation wesentlich herabgesetzt und schließlich aufgehoben wird, während sie bei Durchgang größerer Elektrizitätsmengen (z. B. bei langsamen Schwingungen) nicht wesentlich gestört wird.

Schickt man z. B. durch eine Zelle, deren Elektroden mit Wasserstoff beladen sind, einen hochfrequenten Wechselstrom von einer Stromstärke, die nach der Theorie eine bestimmte Polarisation erzeugen sollte, so wird diese Elektrizitätsmenge zum Transport des Wasserstoffs verbraucht werden, und nicht ausreichen, um die geforderte Änderung der Silberionenkonzentration zu bewirken, während eine größere Elektrizitätsmenge dies nahe im Sinne der Theorie bewirkt.

Zur Prüfung der obigen Auffassung wurde eine weitere Reihe von Messungen mit schnellen Schwingungen unternommen.

Es wurden zuerst einige Versuche angestellt, bei denen dem Elektrolyten als Depolarisator Ferri- bzw. Ferrocyankalium in Konzentrationen von einigen 0,0001 n zugesetzt wurde.

Hierbei wird zunächst ganz allgemein die Polarisation dadurch vergrößert, daß durch Bildung von Komplexen zwischen den Silber- und den Cyankaliummolekülen die Silberkonzentration verringert wird. Mit zunehmender Frequenz tritt dann ein merklicher Gang der K-Werte ein.

Tabelle 21.

Versuch 49. 2 Zellen.

$AgNO_3$ = 0,0005 n + 0,0005 n Ferricyankalium + 0,0005 n Ferrocyankalium.

n/sec	871	1231	1472	1947	3011
i in Amp. $\cdot 10^{-3}$ . .	3,6	5,3	6,4	6,4	13,4
ε in Volt $\cdot 10^{-3}$ . .	17,5	20,3	20,6	16,7	18,7
K	8160	8210	7570	6501	4520

Noch deutlichere Ergebnisse zeigten Versuche, in denen durch die Zellen Wasserstoff perlte, mit dem sich die Elektroden beluden. Während der Ablesung wurde die Wasserstoffzufuhr abgestellt, da sonst durch die starken Stöße der Gasperlen eine starke Konvektion zustande kam. Die

Elektroden behielten ihren Wasserstoffbelag tagelang, und gaben ihn erst ab, wenn sie stark geglüht wurden.

Es wurden einige Versuche angestellt, in denen abwechselnd gewöhnliche Zellen und wasserstoffdurchflossene Zellen polarisiert wurden. Dabei zeigte sich eine anfangs kaum merkliche, mit zunehmender Frequenz immer deutlicher werdende Differenz. Für n = etwa 6000 bis 8000 zeigten die Wasserstoffzellen keine Polarisation mehr, während sie bei den anderen noch qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 22.

Versuch 72. $AgNO_3$ = 0,000 25 n. 2 Zellen, H_2.

n/sec	711	871	1231	1592	1947	2750	3867	5560
i in Amp. . 10^{-3} . .	5,8	5,8	5,8	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12
ε in Volt . 10^{-3} . .	19,5	18,5	14,7	13,98	11,95	9,68	7,63	0,92
K	5353	4971	5035	3645	3298	3005	2721	339

Für n = etwa 7700 war keine Polarisation mehr nachweisbar, während für niedrige n-Werte die Polarisation den theoretisch geforderten Wert hat. Vergleiche damit die Werte der früheren Tabellen, wo ε bis zu Frequenzen von n = etwa 6000 die geforderten Werte erreicht, oder doch nur einen geringen Abfall zeigt, und wo auch die Polarisation für n = etwa 7500 noch sehr deutlich nachweisbar ist.

Tabelle 23.

Versuch 74. $AgNO_3$ = 0,0005 n. 2 Zellen, H_2.

n/sec	871	1231	1592	1947	3867	5560
i in Amp. . 10^{-3} . .	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12
ε in Volt . 10^{-3} . .	16,0	14,0	13,5 (?)	10,6	5,4	etwa 2,0
K	3227	3207	3460 (?)	2853	1914	777

Tabelle 24.

Versuch 75. $AgNO_3$ = 0,0005 n. 2 Zellen, H_2.

n/sec	711	871	1231	1592	1947	2750	3867	5560
i in Amp. . 10^{-3} . .	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	7,72	7,72
ε in Volt . 10^{-3} . .	19,09	16,46	13,96	12,36	11,72	7,67	6,0	4,12
K	3724	3351	3281	3129	3178	2301	2166	1618

Auch hier keine Polarisation mehr nachweisbar für höhere Frequenzen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe weisen eine deutliche Analogie zu den Ergebnissen der Nervenreizversuche für höhere Frequenzen auf.

Es ist hierdurch eine wohl plausible Erklärung dafür gegeben, daß hochfrequente Wechselströme beim Durchgang durch den Nerven noch erheblich schwächer reizend wirken, als der Theorie von Nernst entspricht.

Diese Erklärung wird dadurch um so wahrscheinlicher, daß die Elektrolytflüssigkeit der lebenden Gewebe die verschiedenartigsten Bestandteile enthält, die sehr wohl eine depolarisierende Wirkung haben können.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit, die in der Zeit vom Oktober 1924 bis November 1926 im physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Nernst gemacht wurde, sind Gültigkeit und Gültigkeitsbereich einiger theoretisch abgeleiteter Gleichungen für die galvanische Polarisation bei Gleichstrom und Wechselströmen, besonders auch im Hinblick auf die Theorie der elektrischen Erregung lebender Gewebe, geprüft worden.

Bei Gleichstrom wurden für einige auftretende Abweichungen Erklärungen gefunden. Nach Beseitigung der Ursachen dieser Abweichungen konnte die Theorie bestätigt werden.

Bei Wechselstrom wurden für niedrige Frequenzen geringe Abweichungen von der Theorie gefunden, deren Beseitigung außerhalb des Interesses der vorliegenden Arbeit lag. Bei höheren Frequenzen wurde, soweit dies meßtechnisch möglich war, die Theorie bestätigt.

Es wurde aber gezeigt, daß bei höheren Wechselzahlen durch Zusätze verschiedener Art mit zunehmender Frequenz eine Verringerung der Polarisation erreicht werden kann: die Polarisation verschwindet schließlich vollkommen.

Es wird dadurch eine Erklärung für die Erscheinung gegeben, daß hochfrequente Wechselströme mit zunehmender Frequenz zur elektrischen Erregung lebender Gewebe noch schneller unwirksam werden, als es nach der Nernstschen Theorie der Fall sein sollte. —

Zum Schluß sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Nernst für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit aufs herzlichste gedankt.

Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie.

(Zweite Mitteilung.)

Von **Heinrich Mandel** in Petersburg.

(Eingegangen am 15. August 1927.)

In der ersten Mitteilung[1] habe ich die Frage nach der Abhängigkeit der γ_{ik} von der fünften Koordinate offen gelassen. Die vorliegende Theorie ist dagegen eine Folgerung aus der Annahme der strengen „Zylindrizität“[2] des R_5. Im Abschnitt IV gebe ich einen vorläufigen Bericht über einige Anwendungen der Theorie.

I. Mathematische Hilfsmittel[3].

1. V_m in V_n (m-dimensionale „Hyperfläche“ im n-dimensionalen Raume); Begriff der Pseudokomponente. Wir wollen hier zunächst eine V_m in einer V_n mit

$$x^i = c^i, \quad i = m+1 \ldots n \tag{1}$$

festlegen.

Sei ein Tensorfeld A_i der V_n gegeben, so definiert man durch Gleichsetzen entsprechender Komponenten

$$\left.\begin{aligned} A_i &= a_i, \\ A^i &= b^i, \end{aligned}\right\} \; i = 1 \ldots m, \qquad \begin{aligned} &(2\,a) \\ &(2\,b) \end{aligned}$$

zwei im allgemeinen verschiedene Tensorfelder a_i und b_i in einer V_m, welche als Koordinatenhyperfläche dient; d. h. a_i bzw. b_i sind dann Funktionen der x^i ($i = 1 \ldots m$) und werden bei festgehaltenen x_i ($i = m+1 \ldots n$), also bei den Transformationen der x^i ($i = 1 \ldots m$) allein, als Tensorkomponenten dieser V_m transformiert.

---

[1] ZS. f. Phys. **39**, 136, 1926. Diese zweite Mitteilung kann auch ohne Kenntnis der ersten gelesen werden.

[2] Vgl. Th. Kaluza, Berl. Ber. 1921, S. 966.

[3] In dieser geometrischen Einführung werden einige solche Bezeichnungen und Betrachtungen dargelegt, die meines Erachtens wesentlich zur Bequemlichkeit der weiteren physikalischen Diskussion dienen und auch manchmal etwas Neues enthalten können. Im übrigen möchte ich auf die Darstellung der Tensoranalysis und der mehrdimensionalen Riemannschen Geometrie in den bekannten Büchern: D. Struik, „Grundzüge der mehrdimensionalen Differentialgeometrie in direkter Darstellung“, und J. Schouten, „Der Ricci-Kalkül“, hinweisen.

Für manche wertvollen Ratschläge und Anleitungen möchte ich hier Herrn Prof. J. Schouten meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Das gleiche gilt für Tensoren beliebigen Ranges, z. B. definiert man durch Gleichsetzen von Komponenten eines Tensors zweiten Ranges A_{ik}, A_i^k, $A^i{}_k$, A^{ik}, der V_n vier im allgemeinen verschiedene Tensoren der V_m usw. Von allen auf diese Weise erhaltenen Tensoren der V_m wird nur a_i (bzw. nur $a_{ik} = A_{ik}$) als „V_m-Komponente“ des Tensors A_i bezeichnet, denn nur a_i (bzw. nur a_{ik}) kann unabhängig von dem in V_n gewählten Koordinatensystem definiert werden.

Man kann einen Schritt weiter gehen und die Gesamtheit aller V_m-Koordinatenhyperflächen betrachten, die verschiedenen Werten von $x^{m+1} \dots x^n$ entsprechen. Einem Tensorfeld der V_n (A_i) können wir dann in jeder dieser V_m ein Tensorfeld (a_i) zuordnen und in diesem Sinne a_i als Funktionen aller x^i $(i = 1 \dots n)$ betrachten.

Nun kann diese Zuordnung in einer invarianten Weise, also unabhängig durchgeführt werden von dem speziellen so angepaßten Koordinatensystem („A-System“), wo die V_m Koordinatenhyperflächen darstellten.

Wir bedienen uns eines n-fachen Orthogonalnetzes von Kongruenzen

$$\underset{j}{X^i} = \frac{dx^i}{\underset{j}{ds}}, \quad j = 1 \dots n, \tag{3}$$

wovon die $\underset{a}{X^i}$, $a = 1 \dots m$ in diese V_m gelegt werden sollen, die übrigen Kongruenzen bleiben stets senkrecht zu den V_m.

Wir schreiben den metrischen Fundamentaltensor der V_n in der Form:

$$\gamma_{ik} = \underset{\alpha}{X_i}\,\underset{\alpha}{X_k}\,^1 \tag{4}$$

und ähnlich den metrischen Fundamentaltensor der V_m:

$$g_{ik} = \underset{\varrho}{X_i}\,\underset{\varrho}{X_k}. \tag{5}$$

Sodann definiert man das Tensorfeld $\overset{(m)}{A_i}$ der V_m als „V_m-Komponente“ eines Tensorfeldes A_i der V_n:

$$\overset{(m)}{A_i} = g_i^{\nu} A_{\nu} = \underset{\varrho}{X_i}\,\underset{\varrho}{X^{\nu}}\,A_{\nu}. \tag{6}$$

---

[1] Nach den griechischen Indizes soll immer summiert werden, und zwar:

nach	$\varkappa, \lambda, \mu, \nu$ / $\alpha, \beta, \gamma, \delta$	von	1 bis n,
nach	ϱ, σ	von	1 bis m,
nach	τ	von	$m+1$ bis n.

Bei der Benutzung des „A-Koordinatensystems", wobei

$$\underset{a}{X^i} = 0 \quad \text{für} \quad \begin{matrix} i = m+1 \dots n, \\ a = 1 \dots m, \end{matrix} \tag{7a}$$

$$\underset{e}{X_i} = 0 \quad \text{für} \quad \begin{matrix} i = 1 \dots m, \\ e = m+1 \dots n \end{matrix} \tag{7b}$$

ist, ersieht man, daß

$$\overset{(m)}{A_i} = A_i = a_i, \tag{8a}$$

$$\overset{(m)}{A^i} = g^i_\nu A^\nu = a^i \tag{8b}$$

tatsächlich den V_m-Tensor darstellt, den man als V_m-Komponente des V_n-Tensors A_i bezeichnet.

Wir gehen nun zu dem Falle eines n-fachen Orthogonalnetzes von Kongruenzen über, wo die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ nicht mehr V_m-bildend sind.

Den in ganz ähnlicher Weise gebildeten Ausdruck (6) $\overset{(m)}{A_i} = g^\nu_i A_\nu$ bezeichnen wir dann als Pseudokomponente in bezug auf die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ des Tensors A_i.

2. V_m in V_n; kovariante Ableitung. Die kovariante Ableitung eines Tensors im V_n schreiben wir in der Form

$$\nabla_i A_k = \partial_i A_k - A_\mu \underset{a}{X^\mu} \underset{a}{X^\nu} \begin{bmatrix} i\,k \\ \nu \end{bmatrix} \tag{9}$$

(das entsprechende gilt für Tensoren beliebigen Ranges) und führen den Begriff der Ableitung in bezug auf die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ folgendermaßen ein:

$$\overset{(m)}{\triangle}_i A_k = \partial_i A_k - A_\mu \underset{\varrho}{X^\mu} \underset{\varrho}{X^\nu} \begin{bmatrix} i\,k \\ \nu \end{bmatrix}. \tag{10}$$

Auf diese Weise erhalten wir die Beziehung:

$$\nabla_i A_k = \overset{(m)}{\triangle}_i A_k - A_u \underset{\tau}{X^u} \underset{\tau}{\mathfrak{R}_{ik}}, \tag{11}$$

wo

$$\underset{e}{\mathfrak{R}_{ik}} = \underset{e}{X^\nu} \begin{bmatrix} i\,k \\ \nu \end{bmatrix}, \tag{12}$$

also z. B.

$$\nabla_i \underset{a}{X_k} = \overset{(m)}{\triangle}_i \underset{a}{X_k} \quad \text{für} \quad a = 1 \dots m \tag{13}$$

und

$$\nabla_i \underset{e}{X_k} = \partial_i \underset{e}{X_k} - \underset{e}{\mathfrak{R}_{ik}} \quad \text{für} \quad e = m+1 \dots n. \tag{14}$$

Falls die Kongruenzen $\underset{a}{X^i}$ $(a = 1 \dots m)$ V_m-bildend sind, können wir ein „A-System“ einführen, wobei

$$\overset{(m)}{\triangle_i} A_k = \triangle_i a_k \tag{15}$$

wird und also in jeder V_m die kovariante Ableitung des dort definierten Tensors a_i darstellt.

Ferner stellt im A-Koordinatensystem

$$\nabla_i \underset{e}{X_k} = -\underset{e}{\mathfrak{N}_{ik}} \quad \text{für} \quad e = m+1 \dots n \tag{16}$$

einen V_m-Tensor dar.

Man unterscheidet zwei Fälle:

a) V_m ist eine geodätische „Hyperfläche“ in V_n; folglich sind alle

$$\underset{e}{\mathfrak{N}_{ik}} = 0 \quad \text{für} \quad e = m+1 \dots n; \tag{17}$$

b) A_i ist ein ganz in den V_m liegender Tensor. Folglich ist

$$A_\mu \underset{e}{X^\mu} = 0, \quad e = m+1 \dots n, \tag{18}$$

in diesen beiden Fällen können wir einfach schreiben:

$$\nabla_i A_k = \overset{(m)}{\triangle_i} A_k. \tag{19}$$

3. Eine Darstellung der Krümmungsgrößen. Sei in einer V_n ein beliebiges n-faches Orthogonalnetz von Kongruenzen gegeben; sodann können wir folgendermaßen den Riemannschen Krümmungstensor durch die Eigenschaften dieser Kongruenzen ausdrücken.

Bekanntlich ist für jeden der Einheitsvektoren $\underset{j}{X^i}$

$$(\nabla_i \nabla_k - \nabla_k \nabla_i) \underset{j}{X_l} = R_{iklr} \underset{j}{X^r}, \quad j = 1 \dots n. \tag{20}$$

Summiert man derartige Ausdrücke nach j von 1 bis n, so erhält man nach (4) den gesuchten Ausdruck:

$$R_{iklm} = \underset{a}{X_m} (\nabla_i \nabla_k - \nabla_k \nabla_i) \underset{a}{X_l}. \tag{21}$$

Nach einer leichten Umstaltung erhalten wir wegen $\nabla_i \gamma_{kl} = 0$

$$\begin{aligned} R_{iklm} &= \nabla_i (\underset{a}{X_m} \nabla_k \underset{a}{X_l}) - (\nabla_i \underset{a}{X_m}) \nabla_k \underset{a}{X_l} - \underset{a}{X_m} \nabla_k \nabla_i \underset{a}{X_l} \\ &= -\nabla_i (\underset{a}{X_l} \nabla_k \underset{a}{X_m}) - (\nabla_i \underset{a}{X_m}) \nabla_k \underset{a}{X_l} - \underset{a}{X_m} \nabla_k \nabla_i \underset{a}{X_l}, \end{aligned} \tag{22}$$

was schließlich ergibt:

$$\begin{aligned} R_{iklm} = \underset{a}{X_m} \nabla_i \nabla_k \underset{a}{X_l} + \underset{a}{X_l} \nabla_k \nabla_i \underset{a}{X_m} + (\nabla_i \underset{a}{X_l}) \nabla_k \underset{a}{X_m} \\ + (\nabla_i \underset{a}{X_m}) \nabla_k \underset{a}{X_l}, \end{aligned} \tag{23}$$

$$R_{kl} = \underset{a}{X^r} \nabla_r \nabla_k \underset{a}{X_l} + \underset{a}{X_l} \nabla_k \nabla_r \underset{a}{X^r} + (\nabla_r \underset{a}{X_l}) \nabla_k \underset{a}{X^r} + (\nabla_k \underset{a}{X_l}) \nabla_r \underset{a}{X^r}. \tag{24}$$

4. V_m **in** V_n**; die Gaußschen Gleichungen.** Nun führen wir, die Definition (10) ins Auge fassend, den Ausdruck

$$\underset{a}{X_m}(\triangle_i \triangle_k - \triangle_k \triangle_i)\underset{a}{X_l} \tag{25}$$

ein. Mit Hilfe der Formel (11) erhalten wir im allgemeinen folgende Beziehungen:

$$R_{iklm} = \underset{a}{X_m}(\triangle_i \triangle_k - \triangle_k \triangle_i)\underset{a}{X_l} - \underset{a}{X_m}(\underset{\tau}{\mathfrak{R}_{il}}\underset{\tau}{X^\nu}\nabla_k \underset{a}{X_\nu} - \underset{\tau}{\mathfrak{R}_{kl}}\underset{\tau}{X^\nu}\nabla_i \underset{a}{X_\nu}) \tag{26}$$

oder mit Rücksicht auf (4)

$$R_{iklm} = \underset{a}{X_m}(\triangle_i \triangle_k - \triangle_k \triangle_i)\underset{a}{X_l} + \underset{\tau}{\mathfrak{R}_{il}}\nabla_k \underset{\tau}{X_m} - \underset{\tau}{\mathfrak{R}_{kl}}\nabla_i \underset{\tau}{X_m}. \tag{27}$$

Im Spezialfall, wo die Kongruenzen $\overset{a}{X^i}$, $a = 1 \ldots m$ eine ∞^{n-m}-fache Schar von V_m bilden, führen wir das A-Koordinatensystem ein; sodann hat [vgl. (15) und (16)]

$$\triangle_i A_k = \triangle_i a_k$$

den Sinn der kovarianten Ableitung eines V_m-Tensors in diesen V_m, ferner

$$\nabla_i \underset{e}{X_k} = -\underset{e}{\mathfrak{R}_{ik}}, \quad e = m+1 \ldots n,$$

$$\underset{e}{X_i} = 0, \qquad i = 1 \ldots m$$

und

$$\underset{\varrho}{X_m}(\triangle_i \triangle_k - \triangle_k \triangle_i)\underset{\varrho}{X_l} = \overset{(m)}{R}_{iklm}, \quad iklm = 1 \ldots m \tag{28}$$

stellt folglich den Krümmungstensor unserer V_m dar. Die Gleichungen (27) sind dann die Gaußschen Gleichungen für unsere V_m in V_n.

Im allgemeinen kann man jede V_m in einen höheren euklidischen Raum E_{m+k}, $k \leqq \dfrac{m(m-1)}{2}$ einbetten und also den Krümmungstensor dieser V_m folgendermaßen darstellen:

$$R_{iklm} = \sum_{\tau=m+1}^{m+k}(\underset{\tau}{\mathfrak{R}_{im}}\underset{\tau}{\mathfrak{R}_{kl}} - \underset{\tau}{\mathfrak{R}_{il}}\underset{\tau}{\mathfrak{R}_{km}}). \tag{29}$$

Die Gleichungen (26), (31) der ersten Mitteilung entsprechen dem Falle, daß

$$m = 4,$$
$$k = 1$$

ist.

5. Das Z-Koordinatensystem. Wir wollen eventuell annehmen, daß die überall zueinander senkrechten Kongruenzen $\overset{e}{X^i}$, $e = m+1 \ldots n$ als Koordinatenlinien eines „Z-Koordinatensystems“ gewählt werden können. Im übrigen soll dieses Koordinatensystem keinen weiteren

Einschränkungen mehr unterliegen. Alle möglichen verschiedenen Koordinatensysteme, welche dieselben Kongruenzen $\overset{e}{X}{}^i$ $(e = m+1 \dots n)$ als Koordinatenlinien haben, bezeichnen wir als „einander entsprechende" Z-Systeme.

Das Z-Koordinatensystem ist naturgemäß zu gebrauchen im Falle eines fünfdimensionalen physikalischen Raumes R_5 mit der Kaluzaschen Zylinderbedingung, d. h. einer V_5, wo eine Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ der Killingschen Gleichung

$$\nabla_i \overset{5}{X}_k = -\nabla_k \overset{5}{X}_i$$

genügt. [Es wird nämlich gezeigt, daß dies die invariante (vom Koordinatensystem unabhängige) Formulierung der Kaluzaschen Zylindrizität ist.] Jedes der einander entsprechenden Z-Koordinatensysteme, welches die Linien der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ als Koordinatenlinien des fünften Koordinatenparameters x^5 hat, ist zum Zwecke der Beschreibung der $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion (welche phänomenologisch als Raum-Zeit-Welt aufgefaßt wird), gleich berechtigt.

In einem Z-Koordinatensystem hat man

$$\overset{e}{X}{}^i = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} i = 1 \dots m, \\ e = m+1 \dots n, \end{cases} \tag{30a}$$

$$\overset{a}{X}_i = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} i = m+1 \dots n, \\ a = 1 \dots m, \end{cases} \tag{30b}$$

also

$$\gamma^{ik} = \overset{\varrho}{X}{}^i \overset{\varrho}{X}{}^k = g^{ik} \tag{31}$$

(g^{ik} bzw. g_{ik} hat dabei die Bedeutung einer Pseudoprojektion).

In den Koordinaten-V_m $(x^{m+1} = c^{m+1} \dots x^n = c^n)$ eines Z-Systems wird durch Gleichsetzen der kontravarianten Komponenten des Tensors $\overset{(m)}{A}{}^i$, sowie des Tensors A^i derselbe V_m-Tensor b^i definiert:

$$g^i_\nu A^\nu = A^i = b^i \tag{32}$$

und dasselbe gilt für Tensoren höheren Ranges.

6. Ein divergenzfreier Tensor. Es sei X^i das Feld eines beliebigen Einheitsvektors der V_n. Den Tensor $\nabla_i X_k$ wollen wir mit X_{ki} bezeichnen.

Die Differentiation der Identität

$$X^\nu X_{\nu i} \equiv 0 \tag{33}$$

liefert:

$$X^\nu \nabla_k X_{\nu i} + X^\nu{}_{,k} X_{\nu i} \equiv 0. \tag{34}$$

Weitere Differentiation ergibt

$$X^\nu \nabla_l \nabla_k X_{\nu i} + X^\nu_{\cdot l} \nabla_k X_{\nu i} + \nabla_l (X^\nu_{\cdot k} X_{\nu i}) \equiv 0. \tag{35}$$

Addiert man diesen und die beiden durch zyklische Vertauschung der Indizes l, k, i erhaltenen Ausdrücke, so erhält man mit Rücksicht auf die Bianchische Formel, nach der

$$X^\nu (\nabla_l \nabla_k \nabla_i + \nabla_i \nabla_l \nabla_k + \nabla_k \nabla_i \nabla_l) X_\nu \equiv 0 \tag{36}$$

ist, nach einer Faltung die folgende Indentität:

$$X^{\nu\mu} \nabla_\mu X_{\nu i} + X_{\nu i} \nabla_\mu X^{\nu\mu} + X^{\nu\mu} \nabla_i X_{\nu\mu} \equiv 0, \tag{37}$$

d. h. die Divergenz des Tensors

$$Q^k_i = X^{\nu k} X_{\nu i} + \tfrac{1}{2} \delta^k_i X^{\nu\mu} X_{\nu\mu} \tag{38}$$

verschwindet identisch.

II. Die Maxwellschen Gleichungen.

1. Wir untersuchen im folgenden eine V_n, die wegen ihrer physikalischen Bedeutung als R_n (einem physikalischen Raum im verallgemeinerten Sinne) bezeichnet wird. Die Zahl der Dimensionen und die geometrischen Eigenschaften dieses R_n sollen a priori sonst ganz beliebig sein und nur bei den physikalisch-theoretischen Untersuchungen a posteriori bestimmt werden.

Wir können außerdem noch eine $n + k$-dimensionale $k \leqq \dfrac{n(n-1)}{2}$ pseudoeuklidische Mannigfaltigkeit E_{n+k} in Betracht ziehen, in der wir rein formell unseren physikalischen Raum R_n einbetten können, die aber weiter gar keine physikalische Bedeutung hat.

In der ersten Mitteilung[1] suchten wir zu der richtigen Form der Feldgleichungen zu gelangen, indem (in erster Näherung) $n = 4$, $k = 1$ gesetzt wurde.

Nun ersehen wir nach den Arbeiten von Th. Kaluza[2], O. Klein[3], V. Fock[4] und A. Einstein[5], daß diese Näherung nur zu solch einer Weltbeschreibung dienen kann, die lediglich die Gravitationsfelder mitberücksichtigt, jedoch zur richtigen Darstellung der elektromagnetischen Felder nicht ausreicht. Vielmehr ist zum Verständnis der elektromagnetischen Eigenschaften der Materie eine fünfdimensionale Betrachtungs-

[1] ZS. f. Phys. **39**, 136, 1926.
[2] Berl. Ber. 1921, S. 966.
[3] ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.
[4] Ebenda **39**, 226, 1926.
[5] Berl. Ber. 1927, S. 23 u. 26.

weise erforderlich, d. h. eine „zweite Näherung", bei der man mit weniger als $n = 5$ nicht auskommen kann.

Da nun eine Notwendigkeit weiterer Schritte in dieser Richtung gar nicht ausgeschlossen ist, haben wir uns vorgenommen, folgende Untersuchung auf eine Form zu bringen, die man ohne weiteres auf einen R_n mit einer beliebigen Zahl n der Dimensionen anwenden kann.

2. Aus der Erfahrung ergibt sich, daß bei der mathematischen Beschreibung der Naturerscheinungen, jedenfalls soweit es sich um die klassischen Feldtheorien handelt (um die Einsteinsche Gravitationstheorie und die Maxwellsche Theorie des elektromagnetischen Feldes), ein solches Koordinatensystem im R_5 benutzt werden kann, daß die vorkommenden Feldgrößen nur von vier Variablen abhängen. In solch einem Koordinatensystem zeichnet sich also eine Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ der Koordinatenlinien durch ihre Eigenschaften aus; im übrigen bleibt dies Koordinatensystem völlig willkürlich. Wir können es als „Z-Koordinatensystem" in bezug auf die Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ bezeichnen, welche der Bedingung der Kaluzaschen Zylindrizität genügt.

Wenn die Potentiale in einem solchen Z-System bei der Änderung der x^5-Koordinate immer konstant bleiben, so erfährt dabei das Linienelement

$$ds^2 = \gamma_{\mu\nu}\, dx^\mu\, dx^\nu \tag{39}$$

eine starre Bewegung,

$$\delta\, ds^2 = 0, \tag{40}$$

deren Bahnkurven durch die Linien der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ dargestellt sind.

Diese starre Bewegung drückt sich in einer infinitesimalen Transformation des R_5 aus, wobei eine solche Verrückung

$$\delta x^i = v^i\, dp \tag{41}$$

entsteht, daß (wir führen hier den eingehenden Beweis [1]) das Vektorfeld v^i der Killingschen Gleichung

$$\nabla_i v_k = -\nabla_k v_i \tag{42}$$

genügt.

Tatsächlich folgt aus (40):

$$\delta\,(ds^2) = 2\, dx_\mu\, \delta\, dx^\mu + dx^\mu\, dx^\nu\, \delta\, \gamma_{\mu\nu} = 0 \tag{43}$$

---

[1] W. Killing, Über die Grundlagen der Geometrie. Crelles Journ. **109**, 167, 1892.

und wegen

$$\delta\, dx^i = d\,\delta x^i \tag{44}$$

ist

$$\begin{aligned}\delta\,(ds^2) &= 2\,dp\,dx_\mu\,dx^\nu\,\partial_\nu v^\mu + dp\,dx^\mu\,dx^\nu\,v^\lambda\,\partial_\lambda\gamma_{\mu\nu}\\ &= dp\,dx^\mu\,dx^\nu\,(2\,\partial_\nu v_\mu - v^\lambda\,(2\,\partial_\nu\gamma_{\lambda\mu} - \partial_\lambda\gamma_{\mu\nu}))\\ &= dp\,dx^\mu\,dx^\nu\,(\partial_\nu v_\mu + \partial_\mu v_\nu - v^\lambda\,(\partial_\nu\gamma_{\lambda\mu} + \partial_\mu\gamma_{\lambda\nu} - \partial_\lambda\gamma_{\mu\nu})) = 0.\end{aligned} \tag{45}$$

Da dies bei jeder Wahl der dx^i gelten muß, so folgt, daß in (45) der Klammerausdruck verschwindet, was schließlich die Gleichung (42) ergibt.

Die fünfdimensionalen Erweiterungen der klassischen Feldtheorien führen notwendigerweise zu der Annahme, daß die Kongruenz $\underset{5}{X^i}$ geodätisch ist:

$$\underset{5}{X^\nu}\,\nabla_\nu\,\underset{5}{X_i} = 0. \tag{46}$$

Hieraus folgt, daß in

$$\nabla_i v_k = \nabla_i |v|\,\underset{5}{X_k} \tag{47}$$

$|v|$ eine Konstante darstellt, welche gleich 1 gesetzt werden kann.

Da

$$\nabla_i\,\underset{5}{X_k} = -\nabla_k\,\underset{5}{X_i} = \partial_i\,\underset{5}{X_k} - \partial_k\,\underset{5}{X_i} = \mathfrak{M}_{ki} \tag{48}$$

die Bedeutung des elektromagnetischen Feldes hat, schreiben wir im folgenden Φ^i statt $\underset{5}{X^i}$. Wenn das elektromagnetische Feld verschwindet, so zerfällt R_5 in eine Schar von geodätischen R_4 und ihre orthogonale Trajektorien: Φ^i. Das bezeichnen wir als „vollständige Zylindrizität" in der Richtung Φ^i.

Es ist klar, daß man dem Raume R_n eine beliebige Zahl n der Dimensionen zuschreiben kann. Nur müssen dabei die $n - m$ gegenseitig senkrechten Kongruenzen X^i immer der Gleichung

$$\nabla_i\,\underset{e}{X_k} = -\nabla_k\,\underset{e}{X_i}, \qquad e = m+1 \ldots n \tag{49}$$

genügen; für die vollständige Zylindrizität müssen

$$\nabla_i\,\underset{e}{X_k} = 0, \qquad e = m+1 \ldots n \tag{50}$$

sein. Dann heißt es, daß wir es eigentlich nur mit einem R_m (z. B. $m = 5$ oder $m = 4$) zu tun haben, während die übrigen $n - m$ Dimensionen nichts zu den physikalischen Eigenschaften des R_n beibringen können.

3. Bekanntlich ist

$$(\nabla_i\nabla_k - \nabla_k\nabla_i)\,\Phi_l = R_{iklr}\,\Phi^r. \tag{51}$$

Aus den Symmetrieeigenschaften des Tensors R_{iklm} folgt:

$$(\nabla_i\nabla_k-\nabla_k\nabla_i)\Phi_l+(\nabla_k\nabla_l-\nabla_l\nabla_k)\Phi_i+(\nabla_l\nabla_i-\nabla_i\nabla_l)\Phi_k=0. \quad (52)$$

Somit erhält man nach (48), (51), (52)

$$\nabla_l(\nabla_k\Phi_i-\nabla_i\Phi_k)=2\,\nabla_l\mathfrak{M}_{ik}=2\,R_{iklr}\Phi^r. \quad (53)$$

Daraus folgen nach einer Faltung die Maxwellschen Gleichungen

$$\nabla_r\mathfrak{M}_i{}^r=\Box\Phi_i=R_{ir}\Phi^r \quad (54)$$

(fünfdimensionale Wellengleichung für das Vektorpotential).

Die Antisymmetrie des Feldes (die Killingschen Gleichungen) ist also eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Gültigkeit der Gleichungen (54).

Falls Φ^i eine Hauptrichtung des Tensors R_{ik} darstellt (wie man es z. B. für ein kugelsymmetrisches elektrostatisches Feld beweisen kann), d. h.:

$$R_{ir}\Phi^r=\underset{55}{R}\Phi_i=(R_{\mu\nu}\Phi^\mu\Phi^\nu)\Phi_i, \quad (55)$$

folgt aus (54):

$$\nabla_r\mathfrak{M}_i{}^r=\underset{55}{R}\Phi_i. \quad (56)$$

Da Φ^i geodätisch ist, so erhält man aus (53), (46):

$$R_{\mu\nu}\Phi^\mu\Phi^\nu=\Phi^\mu\nabla^\nu\nabla_\nu\Phi_\mu=-\nabla^\nu\Phi^\mu\nabla_\mu\Phi_\nu-(\nabla_\mu\Phi_\nu)\nabla^\mu\Phi^\nu$$
$$=-\mathfrak{M}^{\mu\nu}\mathfrak{M}_{\mu\nu} \quad (57)$$

und wir haben dann die Differentialgleichungen zu lösen:

$$\Box\Phi_i+(\nabla_\mu\Phi_\nu)(\nabla^\mu\Phi^\nu)\Phi_i=0, \quad (56\,a)$$

um die elektromagnetischen Größen bestimmen zu können.

4. Nun gehen wir zu dem „Z-Koordinatensystem“ über. Angenommen, die Kongruenz Φ^i sei geodätisch, so haben wir in diesem Koordinatensystem:

$$\Phi^5=\Phi_5=1;\quad \Phi^i=0 \quad \text{für} \quad i=1,2,3,4, \quad (58\,a)$$

$$\Phi_i=\gamma_{i5} \quad \text{für} \quad i,k=1,2,3,4,5, \quad (58\,b)$$

$$\nabla_i\Phi_k=\gamma_{kr}\nabla_i\Phi^r=\gamma_{kr}\Phi^\mu\begin{Bmatrix}i\,\mu\\ r\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}i\,5\\ k\end{bmatrix}=\mathfrak{M}_{ki}{}^{1} \quad \text{für} \quad i,k=1,2,3,4,5 \quad (59)$$

und da der Tensor $\nabla_i\Phi_k$ senkrecht zu Φ_i steht,

$$\mathfrak{M}_{i5}=\mathfrak{M}_{5i}=0, \quad (60)$$

so liegt das Feld vollständig in der $(\underset{1}{X}-\underset{4}{X})$-Pseudoprojektion

$$\mathfrak{M}^{ik}=g^i_\mu g^k_\nu\mathfrak{M}^{\mu\nu} \quad (61)$$

und $\mathfrak{M}^{\mu\nu}\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ ist tatsächlich der Ruhenergie des Feldes gleich.

---

[1] Vgl. (22) der I. Mitteilung.

Aus

$$\Phi^u \nabla_u \mathfrak{M}_{ik} = R_{iku\nu} \Phi^u \Phi^\nu = 0 \tag{62}$$

folgt, daß im Z-Koordinatensystem der fünfte Summand der linken Seite von (54) verschwindet. Somit erhalten wir einfach für $i = 1, 2, 3, 4$:

$$\nabla_\nu \mathfrak{M}^{i\nu} = \triangle_\nu \mathfrak{M}^{i\nu} = \partial_\nu \sqrt{-\gamma}\, \mathfrak{M}^{i\nu} = \sum_{\nu=1}^{4} \partial_\nu \sqrt{-g}\, \mathfrak{M}^{i\nu} = R_5^i \tag{63}$$

(im allgemeinen) und bei der Annahme (55) ist hier $R_5^i = 0$. $\mathfrak{M}_{ik}$ bzw. $\mathfrak{M}^{ik}$ [vgl. (61)] stellt hier unmittelbar die physikalisch meßbaren Feldstärken dar. Die linke Seite von (63) bedeutet auch die vierdimensional-kovariante raum-zeitliche Divergenz des elektromagnetischen Feldes $\mathfrak{M}_{ik}$ (= dem Viererstrom).

5. Die elektromagnetischen Feldgrößen und Gleichungen, ebenso wie die des Gravitationsfeldes lassen sich von einem fünfdimensionalen Standpunkte aus auf eine einheitliche Weise betrachten. Demgemäß können dann die Aufgaben der klassischen Feldphysik folgendermaßen bequem formuliert werden. Man kann dann R_5 als eine fünfdimensionale Hyperfläche in einem höheren $5 + k$-dimensionalen pseudoeuklidischen Raum E_{5+k} auffassen. Dann sind die Tensoren $\underset{e}{\mathfrak{N}}_{ik}$, $e = 6 \ldots 5 + k$ und folglich auch der Tensor

$$T_i^k = |\underset{\tau}{\mathfrak{N}}| \underset{\tau}{\mathfrak{N}}_i^k - \underset{\tau}{\mathfrak{N}}_{i\nu} \underset{\tau}{\mathfrak{N}}^{k\nu} - \tfrac{1}{2} \delta_i^k (|\underset{\tau}{\mathfrak{N}}|^2 - \underset{\tau}{\mathfrak{N}}_{u\nu} \underset{\tau}{\mathfrak{N}}^{u\nu}) \tag{64}$$

durch die Beschaffenheit dieser Hyperfläche irgendwie bestimmt.

Sei nun die Verteilung der Materie (der Energie, Spannungs- und der Ladungsdichte), also des Tensors T_{ik}, $ik = 1, 2, 3, 4, 5$ auf Grund der Erfahrung im R_5 bekannt. Man erhält somit das System der 15 Gaußschen Differentialgleichungen dieser Hyperfläche (unseres R_5 in E_{5+k}):

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} \gamma_{ik} R = T_{ik}, \qquad ik = 1, 2, 3, 4, 5, \tag{65}$$

welche zur Bestimmung der Metrik des R_5, d. h. der 15 Potentiale γ_{ik} als Funktionen der fünf Koordinaten ausreichen.

III. Die allgemeine Dynamik.

1. Die fünfdimensionale Betrachtungsweise ergibt aber mehr als nur eine derartige unitäre geometrische Schilderung der elektromagnetischen und Gravitationsfeldgleichungen, sie ermöglicht auch noch, die Lorentzsche Formel der ponderomotorischen Kraft in die Bewegungsgleichungen

der allgemeinen Relativitätstheorie für den geladenen Massenpunkt einzuführen, was bisher noch auf keinem anderen Wege gelungen ist[1].

Stellt man jedoch die Bewegungsgleichungen nur für den geladenen Massenpunkt auf, so beschränkt man sich damit auf eine Abstraktion, die offenbar dem Geiste der allgemeinen Relativitätstheorie als einer Feldtheorie widerspricht. Infolgedessen suchen wir weiter die entsprechenden Bewegungsgleichungen im Zusammenhang mit der allgemeinen Dynamik der kontinuierlich verteilten Dichten (Massendichten, Ladungsdichten usw.) abzuleiten. Man kann dabei auch von Teilchen sprechen, insofern die raum-zeitliche Verteilung dieser in einem kleinen dreidimensionalen Bereich (Raum) konzentrierten Dichten einer starren Bewegung in der vierten zeitartigen (sowie in der $-\overset{5}{\Phi}{}^{i}$-Richtung) entspricht.

Die verallgemeinerten Bewegungsgleichungen des geladenen Massenpunktes wurden als Gleichungen einer geodätischen Linie in R_5 geschrieben. Die Kongruenz der Weltlinien der gesamten Materie muß in der kontinuierlichen Feldtheorie als Hauptkongruenz definiert werden, welche im allgemeinen gar nicht geodätisch zu sein braucht. Man erhält jedoch geodätische Weltlinien in Spezialfällen:

1. der sogenannten inkohärenten Massenströmung; der Tensor der Materie hat dann die Form $T_{ik} = \mu\, Y_i\, Y_k$, die der Dynamik des Massenpunktes entspricht[2].

2. In gewissem Maße kann man auch im Spezialfall des vollständig statischen Systems (im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie, d. h. einer Killingschen starren Bewegung der gesamten Materie in der Richtung der Vierergeschwindigkeit) von geodätischer Bewegung sprechen, da man für einen gewissen Schwerpunkt zeigen kann, daß seine Weltlinie geodätisch ist.

Wir wollen aber nicht in der Dynamik des fünfdimensionalen Kontinuums uns auf diese Spezialfälle beschränken, sondern suchen, die klassische Formel für die elektromagnetische Kraft

$$\mathfrak{F}_i = \mathfrak{M}_{iv} \nabla_u \mathfrak{M}^{uv} \tag{66}$$

auch im allgemeinen Falle der kontinuierlichen Verteilung der Dichten im vierdimensionalen abzuleiten.

---

[1] Th. Kaluza schreibt darüber (l. c.): „... will es einem schwer werden, zu glauben, daß in all jenen an formaler Einheitlichkeit kaum zu überbietenden Beziehungen immer nur ein launischer Zufall sein lockeres Spiel treibt".

[2] Vgl. z. B. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, Bd. I, S. 209, 1921; vgl. ferner dazu ZS. f. Phys **41**, 230, 1927.

2. Die Relativitätstheorie hatte die Erhaltungssätze der Dynamik (bzw. die Bewegungsgleichungen) in einer allgemein-kovarianten Form als vierdimensionale Gleichgewichtsbedingungen (für den R_4)

$$\nabla_\nu T_i^\nu \equiv 0 \tag{67}$$

geschrieben und in der sogenannten Bianchischen Identität den geometrischen Sinn dieser physikalischen Aussage entdeckt.

Da in der fünfdimensionalen Erweiterung derselben Gleichgewichtsbedingungen bereits neben den mechanischen auch die elektromagnetischen Größen enthalten sind, so erhält man somit bei der Anwendung der Bianchischen Identität auf den fünfdimensionalen Raum R_5 wieder die Möglichkeit einer geometrischen Deutung der allgemeinen Dynamik (also einschließlich der „Ätherdynamik") bzw. der entsprechend verallgemeinerten Bewegungsgleichungen.

Bei der Erörterung der physikalischen Bedeutung der Komponenten des gesamten Energie- und Spannungstensors

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2}\gamma_{ik} R$$

muß notwendigerweise auch die Frage nach der Zerlegung dieses Tensors in seine 1. rein mechanischen und 2. rein elektromagnetischen Bestandteile Beantwortung finden.

Wir können aus dem Krümmungstensor R_{iklm} seine $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudokomponente herausspalten. Wir schreiben direkt für den Tensor R^{ik}

$$R^{ik} = R^{i\mu\nu k} g_{\mu\nu} + R^{i\mu\nu k} \Phi_\mu \Phi_\nu; \tag{68}$$

nach (46) und (53) ist

$$R^{i\mu\nu k} \Phi_u \Phi_\nu = \Phi^u \nabla_k \nabla_i \Phi_\mu = -\mathfrak{M}_\mu^{\cdot i} \mathfrak{M}^{\mu k} \tag{69}$$

und wir erhalten

$$R^{ik} = R^{i\mu\nu k} g_{\mu\nu} - \mathfrak{M}_\mu^{\cdot i} \mathfrak{M}^{\mu k}, \tag{70}$$

$$R = R^{\lambda\varkappa} (g_{\lambda\varkappa} + \Phi_\lambda \Phi_\varkappa) = R^{\lambda\mu\nu\varkappa} g_{\varkappa\lambda} g_{\mu\nu} - 2\,\mathfrak{M}_{\mu\nu} \mathfrak{M}^{\mu\nu}. \tag{71}$$

Den Tensor

$$U^{ik} = R^{i\mu\nu k} g_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g^{ik} (R^{\lambda\mu\nu\varkappa} g_{\varkappa\lambda} g_{\mu\nu}) \tag{72}$$

bezeichnen wir als rein mechanischen Bestandteil des Energietensors.

Der entsprechende raum-zeitliche Tensor wird im „Z-Koordinatensystem" mit den kontravarianten Komponenten:

$$U^{ik} = g_\mu^i g_\nu^k U^{\mu\nu} \tag{73}$$

festgelegt.

Die fünfdimensionalen Gleichgewichtsbedingungen lauten nun folgendermaßen:

$$\nabla^\lambda (R_{\lambda i} - \tfrac{1}{2}\gamma_{\lambda i} R) = \nabla^\lambda (R_{\lambda\mu\nu i} g^{\mu\nu} - \tfrac{1}{2}\gamma_{\lambda i} R_{\varkappa\mu\nu\varrho} g^{\varrho\varkappa} g^{\mu\nu}) - \nabla^\lambda (\mathfrak{M}^\mu_{.i} \mathfrak{M}_{\mu\lambda} - \gamma_{i\lambda} \mathfrak{M}^{\mu\nu} \mathfrak{M}_{\mu\nu}) \equiv 0. \quad (74)$$

Der Tensor

$$\mathfrak{M}_{\nu i} \mathfrak{M}'_{.k} + \tfrac{1}{2}\gamma_{ik} \mathfrak{M}_{\mu\nu} \mathfrak{M}^{\mu\nu}$$

ist nach (38) divergenzfrei, so daß wir die Identität (74) wie nachstehend umschreiben können:

$$\nabla_\lambda U_i^\lambda - 2\nabla_\lambda (\mathfrak{M}_{\mu i} \mathfrak{M}^{\mu\lambda} - \tfrac{1}{4}\delta_i^\lambda \mathfrak{M}_{\mu\nu} \mathfrak{M}^{\mu\nu}) \equiv 0 \quad (75)$$

oder auch

$$\nabla_\lambda U_i^\lambda - 2\mathfrak{M}_{i\mu} \nabla_\lambda \mathfrak{M}^{\lambda\mu} \equiv 0. \quad (76)$$

3. Wenn man das Feld $\mathfrak{M}_{ik}$ als eine Superposition von Feldern $\overset{a}{\mathfrak{M}}_{ik}$ einzelner positiver und negativer Elektronen betrachtet:

$$\mathfrak{M}_{ik} = \sum_a \overset{a}{\mathfrak{M}}_{ik} \quad (77)$$

und den Ausdruck der elektromagnetischen Kraft in der folgenden Form schreibt:

$$F_i = \sum_{a\,b} \overset{a}{\mathfrak{M}}_{i\nu} \nabla_\mu \overset{b}{\mathfrak{M}}^{\mu\nu}, \quad (78)$$

so sollen alle Glieder bei $a = b$ verschwinden, denn für das elektromagnetische Feld jedes einzig existierenden Elektrons können wir zeigen, daß der Vektor $\nabla_\nu \overset{e}{\mathfrak{M}}^{i\nu} = \underset{55}{R}\Phi^i$ ist und also senkrecht zum Felde $\overset{e}{\mathfrak{M}}_{ik}$ steht. Daraus folgt, daß jedes einzig existierende Elektron sich im Gleichgewicht befindet, und wir glauben diese Eigenschaft auch auf das Elektron, welches sich im Felde anderer Elektronen befindet, übertragen zu dürfen.

4. Um die Bedeutung des mechanischen Tensors U_{ik} in den Gleichungen (76) hervortreten zu lassen, können wir eventuell für $\underset{1}{X^i}$, $\underset{2}{X^i}$, $\underset{3}{X^i}$, $\underset{4}{X^i}$ die Hauptkongruenzen dieses Tensors wählen. Dann bedeuten

$$\underset{a\,a}{U} = U_{\mu\nu} \underset{a}{X^\mu} \underset{a}{X^\nu}, \quad a = 1, 2, 3 \quad (79)$$

die Hauptspannungen der Materie. Der Ausdruck $\nabla_\nu U_i^\nu$ zerfällt somit wie folgt:

$$\nabla_\nu U_i^\nu = \nabla_\nu (\underset{\varrho\,\varrho}{U}\, \underset{\varrho}{X^\nu}\, \underset{\varrho}{X_i}) = \underset{4\,4}{U}\, \underset{4}{X^\nu} \nabla_\nu \underset{4}{X_i} + \underset{4}{X_i} \nabla_\nu (\underset{4\,4}{U}\, \underset{4}{X^\nu}) + \nabla_\nu \sum_{a=1}^{3} (\underset{a\,a}{U}\, \underset{a}{X^\nu}\, \underset{a}{X_i}), \quad (80)$$

wobei der erste Summand die Inertionskraft darstellt. Der zweite Summand, der die Richtung der Weltlinie hat und also zu der Vierererbeschleunigung senkrecht steht, kann überhaupt nicht als Kraft gedeutet werden (im Ruhkoordinatensystem verschwindet er für $i = 4$) und der letzte endlich ergibt die Elastizitätskräfte.

Beim Energiesatz, $i = 4$, verschwindet dagegen im Ruhsystem der erste Summand. Der zweite zeigt die Abweichung von dem Erhaltungsprinzip der Ruhenergie an, welche durch die Arbeit der in der Umgebung wirkenden Flächenkräfte (von dem dritten Summand) hervorgerufen wird [1].

Im Falle des Verschwindens des elektromagnetischen Feldes fallen dann im „$A = Z$-Koordinatensystem“ die Komponenten R_{iklm} des R_5 mit den entsprechenden Komponenten des Krümmungstensors der vierdimensionalen zu X^i normalen geodätischen Hyperflächen $- R_4$ zusammen. Die Divergenz von $\overset{5}{U}{}_i^k$ verschwindet dann im ganzen R_5 identisch und die mechanischen Kräfte halten sich selbst das Gleichgewicht.

IV. Zur Atomistik des elektromagnetischen Feldes.

1. Einleitung. Nun müssen wir von der kontinuierlichen Feldtheorie zu der atomistischen Struktur des elektromagnetischen Feldes übergehen. Wir suchen dabei die Tendenz der klassischen Elektronentheorie fortzusetzen und ihre Lösungsmethoden der Maxwellschen Gleichungen im Drei- und Vierdimensionalen ins Fünfdimensionale zu übertragen. Ähnlich wie in der Elektronentheorie sollen auch hier bei den Versuchen, die elektromagnetischen Felder der Mikroerscheinungen in den einfachsten Fällen zu beschreiben, die atomistischen Folgerungen, welche mit dem Übergang zur fünfdimensionalen Wellengleichung zusammenhängen [2], nicht der kontinuierlichen fünfdimensionalen Feldtheorie widersprechen, sondern nur eine Spezialisierung dieser Theorie bedeuten.

Diese Behauptung würde dem Sinne nach auch durchaus dem Korrespondenzprinzip der vierdimensionalen Theorie entsprechen.

Soweit auf diesem Wege kein Widerspruch, sondern eine eigenartige Übereinstimmung zwischen der klassischen Elektronentheorie des elektromagnetischen Feldes und den neueren Vorstellungen von dem Zusammenhang zwischen Wellenvorgängen und Materie erzielt wird, können wir hoffen, daß auf diesem Wege auch die Diskrepanz zwischen der Lichtquantentheorie und der Lichtwellentheorie sich weiter klären lassen wird.

---

[1] Vgl. ZS. f. Phys. **41**, 232, 1927.

[2] Vgl. dazu O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926.

2. Postulat 1. Das gesamte elektromagnetische Feld $\mathfrak{M}_{ik}$ kann stets als Superposition der elementaren Felder dargestellt werden. Diese Elementarfelder, welche in mancher Hinsicht sämtlich vollkommen gleiche Eigenschaften haben, müssen näher untersucht werden.

Zunächst wollen wir das elektromagnetische Feld der Strahlung von unserer Betrachtung ausschließen und uns auf Felder der beliebig bewegten negativen und positiven Ladungen beschränken. Wir brauchen dabei tatsächlich die Strahlung, die nach der klassischen Elektrodynamik den bewegenden Ladungen angehört, nicht zu berücksichtigen, wenn wir als Postulat 2 annehmen, daß bei jeder beschleunigten, jedoch stationären Bewegung (also z. B. auf einer bestimmten Quantenbahn in einem Atom) die Weltlinien eines negativen (bzw. positiven) Elektrons immer geodätische Linien des R_5 sind und also ihr elektromagnetisches Feld von solch einem fünfdimensionalen Standpunkt aus immer ein „elektrostatisches Feld" darstellt.

Dies würde bedeuten, daß jedes elektromagnetische Feld $\mathfrak{M}_{ik}$ im R_5 als eine Superposition von statischen Elementarfeldern betrachtet werden kann.

Das Auftreten der Ausstrahlung hängt danach damit zusammen, daß bei den Quantensprüngen die Felder nicht regulär sind, daß vielmehr dann neue Singularitäten im Felde hervortreten und sich ausbreiten müssen.

3. Bis auf das Zeichen sind die elektromagnetischen Felder der positiven und negativen Elektronen ganz äquivalent; nur bei einer geometrischen Betrachtung haben wir notwendigerweise den Unterschied der mit diesen Feldern verknüpften mechanischen Massendichte (d. h. Energiedichte) zu berücksichtigen.

Es ist nämlich zu bemerken, daß, während bei einem Elektron die Massendichte sich als Energiedichte seines elektromagnetischen Feldes deuten läßt und also von derselben Größenordnung wie die übrigen Hauptkomponenten des Energietensors ist, wir bei dem Proton eine eindeutig bestimmte Hauptkomponente des Energietensors:

$$\mu = T_{\mu\nu} Y^\mu Y^\nu \tag{81}$$

haben, welche erheblich größer ist als die übrigen.

Die entsprechende Hauptkongruenz des R_5 bezeichnet man als Kongruenz der Weltlinien, und wir schreiben dann Y^i (statt X^i).

Man könnte annehmen, daß auch im Felde des Elektrons eine sich derartig auszeichnende Hauptkomponente $= \mu$ existiert, nur daß sie nicht der zeitartigen Richtung der sogenannten „Weltlinie des Elektrons" entspricht, sondern einer anderen, zu dieser Weltlinie senkrechten X-artigen Hauptrichtung. Dann würde der ganze Unterschied zwischen den beiden Arten, den positiven und den negativen Elementarfeldern, nur auf eine

verschiedene Orientierung dieses Feldes auf die $(X_1 - X_4)$-Pseudoprojektion hinauskommen, und wir könnten sagen, daß von einem rein fünfdimensionalen Gesichtspunkt aus die geometrischen Eigenschaften dieser beiden elementaren Gebilde vollkommen gleich sind. (Geometrie eines Fünferatoms.)

4. Als erste Aufgabe stellen wir uns die geometrische Untersuchung so eines speziellen R_5, welcher einem einzig in diesem R_5 existierenden Elementarfeld entspricht.

Wir bedienen uns der hier auf S. 288, § 3 angegebenen Methode, die Komponenten R_{iklm} zu berechnen und daraus auch manche weitere, für uns wichtige geometrische Eigenschaften des R_5 abzuleiten, bei der man von einem im R_5 irgendwie festgelegten fünffachen Orthogonalnetz von Kongruenzen ausgeht und dann die analytischen Eigenschaften dieser Kongruenzen feststellt. In unserem einfachsten Falle versuchen wir diese Eigenschaften unserer Kenntnis des Elementarfeldes zu entnehmen.

Am einfachsten und natürlichsten scheint uns folgendes Schema zu sein. Ein wesentlicher Nachteil besteht allerdings darin, daß dabei keine besonders gekennzeichnete Hauptrichtung zu erhalten ist, welche der weitaus größeren Hauptkomponente μ entsprechen würde. Wir erlauben uns dennoch diesen Nachteil hier beiseite zu lassen, weil erstens bei unserem „Einelementarfeldproblem“ die Fragen der Massen- und Impulsgröße und Richtung der letzteren in den Hintergrund treten, zweitens das hier vorgeschlagene Schema (welches sich durch etwas größere Anschaulichkeit auszeichnet) sich so ändern läßt, daß dabei die erwähnte Schwierigkeit vermieden wird. Dies wird in einer weiteren Mitteilung ausführlich besprochen werden; es hängt nämlich damit zusammen, daß es vielleicht richtiger wäre, im allgemeinen nicht das Feld $\nabla_i \Phi_k$, sondern das zu $\nabla_i \Phi_k$ duale Feld als elektromagnetisches Feld zu deuten.

Das Elementarfeld $\overset{e}{\mathfrak{M}}_{ik}$ soll entsprechend dem Postulat 2 im R_5 elektrostatisch sein. Dies bedeutet:

1. daß $\overset{e}{\mathfrak{M}}_{ik}$ einen einfachen Bivektor darstellt,
2. daß $\overset{1}{X}^i$ und $\overset{4}{X}^i$ (wo $\overset{4}{X}^i$ zeitartig ist) in den Ebenen $\overset{e}{\mathfrak{M}}_{ik}$ liegen

und Kongruenzen folgender Art bilden:

a) Kongruenz $\overset{4}{X}^i$ der sogenannten „Weltlinien des Feldes“ $\overset{e}{\mathfrak{M}}_{ik}$, welche nach unserer Erfahrung über dauerhaft existierende Elektronen und Protonen wieder Bahnkurven einer starren Bewegung darstellen und entsprechend unserem Postulat 2 geodätisch sind. Das heißt:

$$\nabla_i \overset{4}{X}_k = - \nabla_k \overset{4}{X}_i. \tag{82}$$

b) Kongruenz $\underset{1}{X}$ der Fünfer-Kraftlinien des Feldes, welche für das elementare elektrostatische Feld bekanntlich in jedem zu $\underset{5}{X}{}^i$ und $\underset{4}{X}{}^i$ senkrechten dreidimensionalen Schnitt S_3 radial gerichtet sind.

Wir können auf diese Weise ein fünffaches Orthogonalnetz erhalten. Die Kongruenzen $\underset{2}{X}{}^i$ und $\underset{3}{X}{}^i$ können dabei beliebig auf den sphärischen zu $\underset{1}{X}{}^i$, $\underset{4}{X}{}^i$ und $\underset{5}{X}{}^i$ normalen Flächen gezogen werden. Wenn wir in einem Punkte des R_5 $\underset{2}{X}{}^i$ und $\underset{3}{X}{}^i$ auf solch einer Sphäre geodätisch machen, so werden für diesen (im allgemeinen beliebigen) Punkt die Rotationskoeffizienten des Orthogonalnetzes auf die folgende Form gebracht:

$$\begin{aligned}\Gamma_{514} &= \Gamma_{451} = \Gamma_{145} = -\Gamma_{154} = -\Gamma_{415} = -\Gamma_{541} = \Gamma_{212} \\ &= \Gamma_{313} = -\Gamma_{122} = -\Gamma_{133} = \varPsi(x^1 x^2 x^3 x^4 x^5),\end{aligned} \tag{83 a}$$

wobei $\varPsi$ sich nur längs der Kongruenz $\underset{1}{X}{}^i$ ändert (d. h. $\varPsi \rightarrow \varPsi(r)$) und alle übrigen

$$\Gamma ghj = 0. \tag{83 b}$$

Als Postulat 3 muß man annehmen, daß die Funktion $\varPsi(r)$ bei allen Elementarfeldern immer die gleiche ist und daß die Größe des Integrals

$$m = \tfrac{1}{2}\int \varPsi\, dS \tag{84}$$

sich über jeden beliebigen zu $\underset{5}{X}{}^i$ und zu $\underset{4}{X}{}^i$ senkrechten dreidimensionalen Bereich S_3 erstreckt (die gesamte Ruhenergie des Elementarfeldes) — und immer denselben Betrag hat.

5. Das Elementarfeld ist folglich ein Feld des einfachen Trivektors:

$$\begin{aligned}B_{ikl} = \tfrac{1}{6}\varPsi\,(&\underset{1}{X}_i \underset{4}{X}_k \underset{5}{X}_l + \underset{1}{X}_l \underset{4}{X}_i \underset{5}{X}_k + \underset{1}{X}_k \underset{4}{X}_l \underset{5}{X}_i - \underset{1}{X}_k \underset{4}{X}_i \underset{5}{X}_l - \underset{1}{X}_l \underset{4}{X}_k \underset{5}{X}_i \\ &- \underset{1}{X}_i \underset{4}{X}_l \underset{5}{X}_k) = \varPsi \underset{1}{X}_{[i} \underset{4}{X}_k \underset{5}{X}_{l]}\end{aligned} \tag{85}$$

im R_5. Dies bedeutet, daß bei der Fortpflanzung längs einer der geodätischen Linien in den Richtungen dieses einfachen Trivektors, wie z. B. längs $\underset{4}{X}{}^i$, beide zueinander und zu $\underset{4}{X}{}^i$ orthogonale Richtungen $\underset{1}{X}{}^i$ und $\underset{5}{X}{}^i$ eine Drehung in bezug auf das geodätisch mitbewegte Koordinatensystem erfahren:

$$d\underset{5}{X}{}^i = B^i_{.\mu\nu}\underset{5}{X}{}^\mu dx^\nu. \tag{86}$$

Der Betrag $\varPsi$ des Trivektors zeigt die Frequenz dieser Drehung an.

Sind etwa die Linien der Kongruenz $\underset{4}{X}{}^i$ als Koordinatenlinien eines statischen Ruhsystems im R_5 gewählt worden, wobei die Kongruenzen $\underset{1}{X}{}^i \underset{2}{X}{}^i \underset{3}{X}{}^i$ in den Koordinatenhyperflächen $x^4 = \text{const}$ liegen können, die

Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ dagegen nicht, so haben tatsächlich die Komponenten $\overset{5}{X}_1$ bzw. $\overset{5}{X}_5$ usw., die rein periodisch von x^4 abhängen, die Bedeutung der Phase eines Schwingungsvorganges; analog werden in einem Kaluzaschen „Z-Koordinatensystem“ dementsprechend die Komponenten $\overset{4}{X}_1$, $\overset{4}{X}_4$, $\overset{1}{X}_4$ und $\overset{1}{X}_1$ rein periodisch in x^5 sein.

Es ist hier der Schwingungsvorgang, der mit einem (ruhenden) Elementarfeld notwendigerweise verbunden ist.

6. Ohne auf das Zweielementarfelderproblem einzugehen, begnügen wir uns nur noch mit einer annähernden Untersuchung der Frage betreffend die Bewegung eines geladenen Massenpunktes (Teilchens) in einem elektromagnetischen und Gravitationsfeld (z. B. in einem Elementarfeld).

Da das eigene Feld dieses sich bewegenden geladenen Teilchens überhaupt dabei nicht mitberücksichtigt wird, müssen wir es nur als eine Verstärkung der Massen- und Ladungsdichten behandeln, welche im kleinen Bereich des Teilchens einen viel größeren Wert als im umgebenden Bereiche des Feldes haben.

Sei Y^i die Richtung der geodätischen Weltlinie dieses Teilchens im R_5. Diese Weltlinie bedeutet eine Hauptlinie des Raumes R_5, welche (wir müssen es annehmen, ohne die Geometrie des Zweielementarfelderproblems hier näher zu untersuchen) im Bereiche des Teilchens durch den entsprechenden Wert $\mu = T_{\mu\nu} Y^\mu Y^\nu$ eindeutig bestimmt ist.

Längs dieser Richtung Y^i bleibt die Ladung und die Masse des Teilchens unveränderlich, sowie auch längs allen anderen Richtungen in einer Ebene, die hier als $(Y\overset{\bullet}{Y})$-Ebene bezeichnet werden soll. Man vergleiche dies mit dem Falle eines einzelnen Elektronenfeldes, wo wir auch in jedem Punkte die $(\overset{4}{X}, \overset{5}{X})$-Ebene und dementsprechend ∞^1 Kongruenzen hatten, welche alle der Killingschen Gleichung genügten.

Wir betrachten zunächst die einfachsten Fälle (wie z. B. den Fall einer kreisförmigen, nicht aber einer elliptischen Bahn), wo die $(Y, \overset{\bullet}{Y})$-Ebene des sich bewegenden Teilchens mit der $(\overset{4}{X}, \overset{5}{X})$-Ebene des Feldes zusammenfällt.

Da Y^i eine eindeutig bestimmte Hauptrichtung darstellt, so ist in dieser $(Y\overset{\bullet}{Y})$-Ebene auch die zu ihr senkrechte Richtung $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ eindeutig bestimmt.

Die Gleichungen der geodätischen Weltlinie Y^i im R_5 lauten:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2x^i}{d\tau^2} + \tfrac{1}{2}\left[\partial_\lambda g_{\mu\nu} + \partial_\mu g_{\lambda\nu} - \partial_\nu g_{\lambda\mu}\right] g^{\nu i} \frac{dx^\lambda}{d\tau}\frac{dx^\mu}{d\tau} + \frac{d\Omega}{d\tau}\frac{dx^\mu}{d\tau}\mathfrak{M}^i{}_{.\mu} = 0\,[1]; \\ &\text{hier ist:} \\ &d\tau = \sqrt{\sum_{\varrho,\sigma=1}^{4} g_{\varrho\sigma}\, dx^\varrho\, dx^\sigma}; \quad d\Omega = \sum_{\nu=1}^{5} \Phi_\nu\, dx^\nu. \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

$\frac{d\Omega}{d\tau}$ deuten wir als Verhältnis $\frac{e}{m}$ der Ladung zur Masse des sich bewegenden Teilchens; $\frac{dx^i}{d\tau}$ als Vierergeschwindigkeit. Bekanntlich[2] ändert sich $\frac{d\Omega}{d\tau}$ längs der Weltlinie nicht.

Die Richtung Y^i kann mit der X-Achse nur zwei bestimmte Winkel bilden, so daß

$$\frac{d\Omega}{d\tau} = \operatorname{ctg} h\,(Y, \overset{5}{X}) \tag{88}$$

1. der Größe $\frac{e}{m}$ eines Elektrons, oder 2. $\frac{e}{M}$ eines Protons entspricht.

$$\frac{e}{m} > \frac{e}{M}. \tag{89}$$

Wir glauben dabei annehmen zu dürfen, daß diese beiden Winkel Komplementwinkel sind, und daß man von einem solchen Gesichtspunkt aus von der Bewegung eines Elektrons (im elektromagnetischen und Schwerefelde) zur Bewegung eines Protons in diesem Falle bloß dadurch gelangen kann, daß man die Lage der der großen Hauptkomponente μ entsprechenden Richtung Y^i und der zu ihr senkrechten Richtung $\overset{*}{Y}{}^i$ in bezug auf die $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion gegenseitig wechselt.

Wenn man dabei noch annimmt, daß Y^i im Falle des sich bewegenden Elektrons mit der X^i-Richtung beinahe zusammenfällt und also im Falle eines Protons zu $\overset{5}{X}{}^i$ in gleichem Maße senkrecht steht, so erklärt sich auch, daß der stets gleiche Fünferimpuls $\mu\, Y^i$ im ersten Falle eine viel kleinere raum-zeitliche Komponente hat als im zweiten Falle.

7. Die Gültigkeit unserer Annahmen (der Postulate 1 bis 3) wollen wir nun auf das elektromagnetische Feld der Strahlung ausdehnen.

Erstens soll auch das elektromagnetische Feld der Strahlung eine Superposition von Elementarfeldern besonderer Art — Lichtquantenfeldern — darstellen.

[1] V. Fock, ZS. f. Phys. **39**, 231, 1926; A. Einstein, Berl. Ber. 1927, S. 27.
[2] Ebenda.

Dem Elementarquantenfeld suchen wir das Schema zuzuordnen:

$$\Gamma_{514} = \Gamma_{451} = \Gamma_{145} = -\Gamma_{154} = -\Gamma_{415} = -\Gamma_{541} = \Gamma_{242} = \Gamma_{343} = -\Gamma_{422} = -\Gamma_{433} = \Xi\,(x^1, x^2, x^3, x^4, x^5), \tag{90a}$$

alle andere

$$\Gamma ghj = 0, \tag{90b}$$

welches dem des Elektronenfeldes (83) ganz analog ist und sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß die Kongruenzen $\underset{1}{X}$ und $\underset{4}{X}$ ihre Rollen und Eigenschaften gewechselt haben.

Der Trivektor des elektromagnetischen Feldes wird auch in diesem Falle durch die Richtungen $\underset{1}{X^i}$, $\underset{4}{X^i}$, $\underset{5}{X^i}$ bestimmt, nur genügt jetzt $\underset{1}{X^i}$ der Killingschen Gleichung und kann etwa als (raumartige) „Bewegungsrichtung" des Lichtquants bezeichnet werden. Dagegen ist $\nabla_i \underset{4}{X_k} + \nabla_k \underset{4}{X_i}$ wesentlich von Null verschieden. Dem dreidimensionalen Ruhvolumen eines Elektrons entspricht hier das zu $\underset{1}{X^i}$ und zu $\underset{5}{X^i}$ orthogonale dreidimensionale Gebiet S_3 mit einer indefiniten Maßbestimmung (das von den Kongruenzen $\underset{2}{X^i}$, $\underset{3}{X^i}$, $\underset{4}{X^i}$, gebildet wird).

Dementsprechend suchen wir für diesen Fall das übliche Verfahren zur Lösung der vereinfachten vierdimensionalen Maxwellschen Wellengleichung:

$$(\partial_4^2 - \partial_2^2 - \partial_3^2 - \partial_1^2)\,\Phi_i = P_i \tag{91}$$

so abzuändern, daß man statt der von den Größen

$$ct = x^4 \quad \text{und} \quad r = \sqrt{x^{1^2} + x^{2^2} + x^{3^2}} \tag{92}$$

in der bekannten Weise abhängigen Lösung eine andere Lösung erhält, welche in gleicher Art, aber von

$$x^1 \quad \text{und} \quad \varrho = \sqrt{x^{4^2} - x^{2^2} - x^{3^2}} \tag{93}$$

abhängt.

Da die Feldstärken unseres Elementarquantenfeldes nur in unmittelbarer Nähe von $\varrho = 0$ genügend groß sind, um sich überhaupt irgendwie zu äußern, so sieht man ein, daß wir es in jedem Schnitt S_3 wirklich mit einem kurzen kreisförmigen Lichtwellenimpuls zu tun haben, der sich mit der Grenzgeschwindigkeit c ausbreitet und geradlinig polarisiert ist.

Die Richtung $\underset{1}{X^i}$ zeigt einerseits (mit den Komponenten $\underset{1}{X^1}$, $\underset{1}{X^2}$, $\underset{1}{X^3}$) die Schwingungsrichtung an, andererseits (mit der Komponente $\underset{1}{X^4}$) die Wellenlänge.

Die Elektrodynamik der optischen Erscheinungen (z. B. der Faradayeffekt und auch der Comptoneffekt) könnte dann auch auf die Gleichungen [(76) und (78)]

$$\nabla_\nu u_i^\nu - 2 \sum_{a\,b} \overset{a}{\mathfrak{M}}_{i\mu} \nabla_\nu \overset{b}{\mathfrak{M}}^{\nu\mu} = 0 \qquad (94)$$

zurückgeführt werden.

Mit Rücksicht auf das Postulat 3 nehmen wir auch im Falle des Elementarquantenfeldes an, daß das über den ganzen Bereich S_3 erstreckte Integral des Betrages Ξ des Trivektors

$$D_{ikl} = \Xi \underset{1}{X}_{[i} \underset{4}{X}_k \underset{5}{X}_{l]}$$

dieselbe Konstante $2m$ ergibt, die früher die gesamte Ruhenergie des Elektrons darstellte, und die ferner mit der Planckschen Konstante h verbunden werden soll.

Berechnet man den Poyntingschen Vektor dieses Feldes und integriert man nach dx^1, dx^2, dx^3 über den ganzen dreidimensionalen Raum, so wird sich der Wert dieses Integrals (also der Gesamtimpuls des Quantenfeldes) mit Hilfe einer gewöhnlichen Umrechnung der vierdimensionalen Dynamik als proportional der Größe m und einem von der mit der Komponente $\underset{1}{X}^4$ bestimmten Lorentz-Transformation herrührenden Faktor v herausstellen.

8. Prof. A. Einstein macht mich darauf aufmerksam, daß bei der Annahme, daß die Kongruenz X^i der Bedingung der sogenannten „verschärften Zylindrizität“: $\nabla_i \underset{5}{X}_k = -\nabla_k \underset{5}{X}_i$ genügt, die fünfdimensionale Betrachtung (des R_5) in eine vierdimensionale [die der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion] eigentlich degeneriert, so daß bei Verwendung eines übrigen Koordinatenparameters die ganze Betrachtungsart an Eleganz verliert. Ich möchte aus diesem Anlaß hier darauf hinweisen, daß dem Riemannschen R_5 mit der obengenannten Eigenschaft eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit mit der nicht-Riemannschen Übertragung:

$$\delta V^i = dV^i + (\left\{ {\mu\nu \atop i} \right\} + \mathfrak{M}^i{}_{.\mu} \Phi_\nu) V^\mu dx^\nu \quad (i, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4) \qquad (95)$$

entspricht. Wir können sagen, daß die beiden Betrachtungsweisen physikalisch-äquivalent sind.

Die Übertragung (95) stellt eine sogenannte kongruente Verpflanzung[1] dar, und es wäre interessant, die gruppentheoretischen Grundlagen unserer beiden Betrachtungsformen festzustellen.

[1] Vgl. z. B. J. Schouten, „Der Ricci-Kalkül“, S. 81.

Beitrag zur Theorie des Durchganges langsamer Elektronen durch Gase.

Von **H. Faxén** in Uppsala und **J. Holtsmark** in Trondhjem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1927.)

Zur Erklärung der von Ramsauer beobachteten Tatsache, daß langsame Elektronen ohne große Ablenkung durch Argon, Krypton und Xenon hindurchgehen, wird die provisorische Annahme gemacht, daß die Atome durch zentralsymmetrische elektrostatische Felder dargestellt werden können. Die Ablenkung der Elektronen durch diese Felder wird mittels der Schrödingerschen Wellenmechanik ausgerechnet. Nach den vorläufigen Rechnungen ergibt sich, daß der obenerwähnte Effekt nicht für Wasserstoffatome zu erwarten ist. Um für Xenon eine erste Annäherung zu erhalten, haben wir innerhalb des Atoms das von Thomas für das Cäsiumion berechnete Potential angesetzt. An diesem Atommodell wurde die Bedingung für den gesuchten Effekt, nämlich geringe Ablenkung sehr langsamer Elektronen, nachgewiesen.

§ 1. Experimentelle Tatsachen. Die Streuung eines parallelen Bündels langsamer Elektronenstrahlen beim Durchgang durch ein Gas läßt sich durch den Begriff des Wirkungsquerschnitts beschreiben. Denken wir uns, daß die Elektronen wie in der elementaren Gastheorie mit den Gasmolekülen zusammenstoßen und daß jeder Zusammenstoß ein Elektron aus dem Bündel entfernt, so können wir aus der gemessenen Intensitätsabnahme des Strahles pro Zentimeter, den wirksamen Querschnitt der Gasmoleküle gegen die Elektronen berechnen; der gesamte wirksame Querschnitt in 1 cm³ Gas ist der Wirkungsquerschnitt. Nach den Versuchen von Ramsauer[1] u. a. ist die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit der Elektronen bekannt, wir entnehmen die Fig. 1 der Abhandlung von Ramsauer und der Abhandlung von Brüche[2]. Jene Abhängigkeit zeigt zwei wesentlich verschiedene Formen. In dem einen Falle nimmt der Wirkungsquerschnitt bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit ständig zu oder erreicht nach Passieren eines schwachen Maximums einen im allgemeinen über dem gewöhnlichen gaskinetischen Querschnitt liegenden Wert. Die andere Form ist dadurch charakterisiert, daß der Wirkungsquerschnitt zunächst bei sehr kleiner Elektronengeschwindigkeit verschwindet, dann ungefähr auf einer Parabel stark ansteigt und nach Passieren eines kräftigen Maxi-

[1] A. Ramsauer, Ann. d. Phys. **72**, 346, 1923.
[2] L. Brüche, ebenda **82**, 938, 1927.

mums auf etwa den gaskinetischen Wert heruntersinkt. Wir wollen im folgenden als Ramsauereffekt das Verschwinden des Wirkungsquerschnitts bei den kleinsten Geschwindigkeiten bezeichnen und einen Versuch zu seiner Deutung angeben. Bis jetzt ist der Ramsauereffekt nur bei Argon, Krypton und Xenon gefunden worden.

Das Problem des Zusammenstoßes von Elektronen und Gasmolekülen ist von Born[1] nach den Methoden der Quantenmechanik untersucht worden. Born gelangt für den Stoßquerschnitt für sehr schnelle Elektronen oder α-Strahlen zu einem mit der bekannten Rutherfordschen

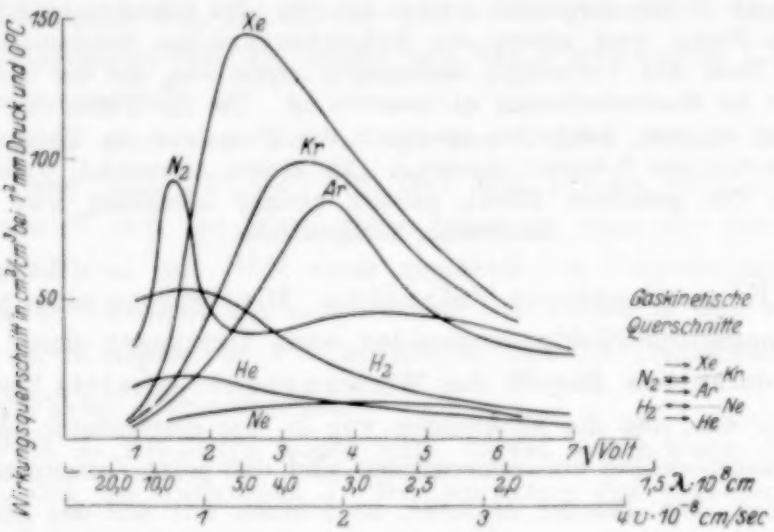


Fig. 1. Wirkungsquerschnitte gegenüber langsamen Elektronen nach Raumsauer und Brüche.

Formel übereinstimmenden Resultat. Sein Verfahren war dagegen nicht darauf abgepaßt, die Verhältnisse bei sehr langsamen Geschwindigkeiten wiederzugeben, und Born bemerkt, daß dazu eventuell ein ganz anderes Näherungsverfahren angewendet werden muß. Wir werden im folgenden versuchen, ein derartiges Verfahren anzugeben, das, von denselben Voraussetzungen wie das Bornsche ausgehend, uns geeignet scheint, die mathematischen Schwierigkeiten zu überwinden.

Mit dem Maximum des Stoßquerschnitts werden wir uns in dieser Mitteilung nicht befassen. Seine Berechnung muß wieder ganz anders geschehen, wahrscheinlich ist eine Art Heisenbergscher Resonanz zwischen dem freien Elektron und den Elektronen des Atoms dafür maßgebend.

---

[1] M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926 und **38**, 803, 1926; Gött. Nachr. 1926, S. 146.

§ 2. **Das Stoßproblem nach der Quantenmechanik.** Qualitativ läßt sich der Zusammenstoß langsamer Elektronen mit Gasatomen oder Molekülen als Beugungserscheinung deuten. Wenn man aber versucht, dies ähnlich wie im optischen Falle näher auszuführen, zeigt sich, daß die beiden Arten von Beugung wesentlich verschieden sind, wie unten auseinandergesetzt werden soll.

Optisch verschwindet die Beugung bei unendlich langen Wellen. Eine Schrödingerwelle mit im Verhältnis zum Atomdurchmesser unendlich großer Wellenlänge (d. h. unendlich kleiner Geschwindigkeit des zugehörigen Elektrons), ändert dagegen ihre Wellenlänge in der Nähe des beugenden Atoms, und zwar so, daß die Wellenlänge im Atombereich immer endlich bleibt und bei langen einfallenden Wellenlängen ziemlich unabhängig von diesen wird. Das Atom gibt daher immer eine Störung im Wellenfeld, wenn diese Störung nicht aus besonderen Gründen wieder verschwindet.

In der Sprache der Korpuskulartheorie heißt dies, daß auch ein Strom von langsamen Elektronen durch die Kraftzentren der Atome im allgemeinen beeinflußt wird. Dieser Einfluß verschwindet, wie sich später zeigen wird, wenn das Atom so gebaut ist, daß eine Schrödingerwelle ohne Reflexion an ihm vorbeipassieren kann.

Die Gesamtzerstreuung in einem Gase, bestehend aus N streuenden Zentren, setzt sich durch Interferenz von Streuwellen zusammen. Eine einfache wellentheoretische Überlegung zeigt aber, daß es genügt, die Streuung eines einzigen Zentrums zu untersuchen, weil die Gesamtstreuung von N Zentren, bei völlig unregelmäßiger Verteilung derselben, der Teilchenzahl proportional ist[1].

Um die Streustrahlung zu finden, stellen wir die Differentialgleichung für ein freies Elektron auf, das sich in der Umgebung eines Atoms bewegt, und suchen eine solche Lösung derselben, die sich in unendlicher Entfernung wie eine ebene Welle verhält.

Zur strengen Lösung des Stoßproblems hat man eigentlich eine Wellengleichung anzusetzen mit ebensoviel Variablen, wie das Atom plus freies Elektron Freiheitsgrade haben. Bei langsamen Geschwindigkeiten des freien Elektrons wollen wir aber nach dem Vorbild Borns das Kraftfeld des Atoms als ein statisches ansehen. Sei das Potential dieses Kraft-

[1] Auf diesen Umstand hat uns Prof. C. G. Darwin freundlichst aufmerksam gemacht.

feldes $V(x, y, z)$, dann lautet die Differentialgleichung für die Wellenfunktion ψ des freien Elektrons

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_0 + eV)\psi = 0. \tag{1}$$

W_0 ist die ursprüngliche kinetische Energie des freien Elektrons, m, h und e haben die übliche Bedeutung. Wir setzen

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W_0, \quad \frac{4\pi^2 m e^2}{h^2} = \frac{1}{a}, \tag{2}$$

$$\Delta\psi + \left(k^2 + \frac{2V}{ea}\right)\psi = 0. \tag{1a}$$

Bei der Berechnung von V haben wir beim Wasserstoffatom die Rückwirkung des Elektrons auf das Atom vernachlässigt, diese Vernachlässigung sollte bei einer genaueren Untersuchung nicht gemacht werden (vgl. § 6). Ist λ die freie Wellenlänge des Elektrons, so ist

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{3}$$

Zur Lösung von (1a) teilen wir zweckmäßig den Raum durch eine um das Atomzentrum gelegene Kugelfläche vom Radius R in zwei Teile. Innerhalb der Kugel soll die Funktion $V(x, y, z)$ kugelsymmetrisch sein und endliche Werte annehmen. Außerhalb der Kugel soll sie identisch gleich Null sein. Die Länge λ der einfallenden Welle wollen wir zunächst als groß im Verhältnis zum Kugeldurchmesser voraussetzen. Außerhalb der Kugel können wir ähnlich wie Born den Elektronenstrom als eine ebene Welle

$$a_0 e^{ikx} \cdot e^{i\omega t} \tag{4}$$

ansetzen. Innerhalb der Kugel muß diese Welle in eine Lösung der Gleichung (1a) stetig übergehen mit der Bedingung, daß die Lösung nirgends unendlich werden darf. Um diesen Anschluß zu ermöglichen, werden wir im allgemeinen zu der Welle (4) eine Funktion zu addieren haben, die eine Lösung von (1a) mit $V = 0$ darstellt. Wir wollen die letztere als eine Summe von Kugelwellen der folgenden Form[1] ansetzen

$$\sum c_n \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot f_n(ikr) P_n(\mu). \tag{5}$$

[1] Vgl. Rayleigh, Theory of Sound II, § 323, Gl. (12); § 330, Gl. (2).

Hier sind c_n Konstanten, $f_n(ikr)$ sind gewisse Funktionen von ikr, die sich aus der Wellengleichung bestimmen lassen, und P_n ist die n-te Legendresche Kugelfunktion vom Argument

$$\mu = \cos\vartheta = \frac{x}{r}. \tag{6}$$

Innerhalb der Kugelfläche können wir die Wellenfunktion in derselben Weise als eine Summe von Funktionen ansetzen

$$\psi = \sum \psi_n(r)\, P_n(\mu), \tag{7}$$

d. h. wir entwickeln die tatsächliche Lösung ψ nach denselben Kugelfunktionen. Ebenfalls kann der Wert der Amplitude der ebenen Welle an der Kugelfläche nach Kugelfunktionen entwickelt werden[1], wir erhalten

$$\begin{aligned} a_0\, e^{ikR\mu} &= a_0 \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)\, i^n \sqrt{\frac{\pi}{2kR}}\, J_{n+1/2}(kR)\, P_n(\mu) \\ &= a_0 \sum_n \varphi_n(kR)\, P_n(\mu). \end{aligned} \tag{8}$$

$J_{n+1/2}$ ist die Besselsche Funktion von der Ordnung $n + 1/2$. Wenn wir nun noch wissen, wie die Lösungen an der Kugelfläche zusammengefügt werden sollen, können wir die Konstanten c_n, d. h. die Amplituden der gebeugten Wellen berechnen. Es handelt sich also zunächst darum, die Bedingungen zu finden, denen die Funktion ψ und ihre Ableitungen an einer Grenzfläche unterliegen, wo das Potential oder seine Ableitungen sich unstetig ändern. (Sobald wir zwei verschiedene Funktionen für das Potential außerhalb und innerhalb der Kugelfläche verwenden, muß eine solche Unstetigkeit vorhanden sein.)

§ 3. Randbedingungen an einer Fläche, die zwei Gebiete trennt, in denen das Potential verschieden ist. Die Wellenfunktion ψ erfüllt nach Schrödinger die Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_0 + eV)\psi = 0. \tag{1}$$

In Wirklichkeit ändert sich V immer kontinuierlich und macht also keine Sprünge. Angenäherte Rechnungen kann man aber übersichtlicher machen, wenn man eine Fläche um das Atom legt, die das Gebiet des Atoms, wo

[1] Vgl. Rayleigh, Theory of Sound II, § 334, Gl. (2) und (4).

eine potentielle Energie berücksichtigt werden muß, von dem Außengebiet trennt, wo die potentielle Energie vernachlässigt wird. So haben wir es in dem vorigen Paragraphen eingerichtet.

Um nun die Grenzbedingungen zu finden, die ψ an dieser Fläche erfüllen muß, machen wir einen Grenzübergang. Wir beginnen mit einer kontinuierlichen Funktion V, die sich an der mehrerwähnten Trennfläche sehr schnell von dem Werte V_0 auf der Innenseite zum Werte Null auf der Außenseite ändert. Obwohl die folgende Überlegung auch für beliebige stetig gekrümmte Flächen verwendbar ist, beschränken wir uns der Einfachheit wegen auf den Fall einer kugelförmigen Trennfläche, deren Gleichung in Polarkoordinaten $r = R$ ist. Wenn die sehr geringe Dicke des Übergangsgebietes gleich 2ε ist, so gilt also für $r = R + \varepsilon$ die Gleichung $V = 0$ und für $r = R - \varepsilon$ die Beziehung $V = V_0$, wobei V_0 noch von Polar- und Azimutalwinkel abhängen kann. Wir betrachten nun ein Raumgebiet v, das von den folgenden Flächen begrenzt wird (vgl. Fig. 2):

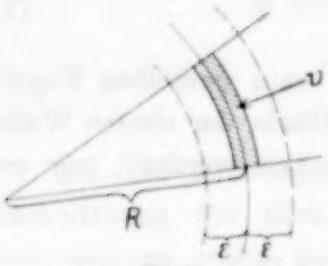


Fig. 2.

1. einem Segment einer Kugeloberfläche $r = R + \alpha_1 \varepsilon$, wobei α_1 eine beliebige positive Zahl ist, die kleiner oder gleich Eins ist.

2. einem Segment einer Kugeloberfläche $r = R - \alpha_2 \varepsilon$, wobei $0 \leqq \alpha_2 \leqq 1$ ist.

3. einem Teile der Oberfläche eines kreisförmigen oder nicht kreisförmigen Konus, dessen Spitze im Mittelpunkt liegt.

Aus der Wellengleichung (1) und aus dem Gaußschen Satze erhalten wir dann

$$-\int\int\int_v \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W_0 + eV)\,\psi\,dx\,dy\,dz = \int\int\int_v \Delta\psi\,dx\,dy\,dz = \int_F \frac{\partial\psi}{\partial\nu}\,dF. \tag{9}$$

F ist die Oberfläche von v und ν ist die Normale auf ihr. Nun machen wir die Voraussetzung, daß ψ überall und $\partial\psi/\partial r$ an der Konusfläche während des Grenzübergangs endlich bleiben. Dann konvergiert die linke Seite der obigen Doppelgleichung gegen Null, wenn ε gegen Null strebt. Ebenso nehmen diejenigen Teile des Oberflächenintegrals unbegrenzt ab, die von der Konusfläche stammen, denn der entsprechende

Flächeninhalt wird unendlich klein. Die übrigen Oberflächenintegrale werden aber nicht unendlich klein. Daher muß

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{R + \alpha_1 \varepsilon} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{R - \alpha_2 \varepsilon} \right] = 0 \tag{10}$$

sein. Machen wir hier $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, so erhalten wir den Satz, daß $\partial \psi / \partial r$ auf der Innenseite wie auf der Außenseite einer Trennfläche denselben Wert haben muß.

Aus der obigen Gleichung folgt, daß $\partial \psi / \partial r$ innerhalb des Übergangsgebietes nur sehr wenig variiert. Da ferner

$$\psi (R + \varepsilon, \vartheta, \varphi) - \psi (R - \varepsilon, \vartheta, \varphi) = 2 \varepsilon \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{R + \vartheta \varepsilon, \vartheta, \varphi}$$

ist, so folgt

$$\lim_{\varepsilon \to 0} [\psi (R + \varepsilon, \vartheta, \varphi) - \psi (R - \varepsilon, \vartheta, \varphi)] = 0. \tag{11}$$

In Worten besagt diese Gleichung, daß ψ auf den beiden Seiten einer Trennfläche denselben Wert annimmt.

An einer Trennfläche machen also weder ψ noch die normale Ableitung davon einen Sprung.

Wenn man diesen Satz auf einen größeren Potentialsprung anwendet, so findet man eine merkwürdige starke Reflexion von Elektronen auch an Trennflächen, an denen nach der alten Elektrodynamik die Elektronen beim Durchgang beschleunigt werden sollten.

§ 4. Beugung an einem Atom. Innerhalb der Kugel gilt (7). Wir machen die früher auseinandergesetzte Entwicklung der Lösung nach Kugelfunktionen. Die Grenzbedingungen ergeben dann wegen der bekannten Eigenschaften dieser Funktionen,

$$\left.\begin{aligned} \psi_n &= c_n \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot f_n (r) + a_n \varphi_n (r), \\ \psi_n' &= c_n \cdot \frac{d}{dr} \left[\frac{e^{-ikr}}{r} f_n (r) \right] + a_n \varphi_n' (r), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Wenn die Beugung für unendlich lange Wellen verschwinden soll, ist es notwendig und hinreichend, daß das erste Streuwellenglied,

$$c_0 f_0 (r) \frac{e^{-ikr}}{r},$$

verschwindet, wir wollen daher zunächst dieses betrachten[1].

[1] Um dies zu beweisen, braucht man nur die Glieder erster und folgender Ordnung in der Entwicklung nach Kugelfunktionen zu untersuchen. Man findet, daß alle Koeffizienten $c_1 c_2 \ldots$ einen Faktor enthalten, der mindestens wie k verschwindet.

Die Glieder nullter Ordnung an der Kugelfläche lauten

$$\left.\begin{aligned} \psi_0 &= a_0 \frac{\sin kR}{kR} + c_0 \frac{e^{-ikR}}{R}, \\ \psi_0' &= k a_0 \frac{kR\cos kR - \sin kR}{(kR)^2} - c_0 \frac{e^{-ikR}}{R^2} \cdot [1 + ikR]. \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

Aus den beiden Gleichungen erhalten wir die Amplitude der gebeugten Strahlung nullter Ordnung

$$c_0 = a_0 R e^{ikR} \frac{\psi_0 \left(\cos kR - \frac{\sin kR}{kR}\right) - \psi_0' R \cdot \frac{\sin kR}{kR}}{\psi_0' R + \psi_0 (1 + ikR)}. \tag{13}$$

Für unendlich lange Wellen erhalten wir

$$\lim_{\lambda \to \infty} c_0 = -a_0 R \cdot \frac{R\psi_0'}{R\psi_0' + \psi_0}. \tag{14}$$

Wir finden demnach als Bedingung für das Auftreten des Ramsauereffekts, daß

$$\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right)_{r=R} = 0 \tag{15}$$

am Atomrand angenähert gelten muß. Wenn das Atom keinen scharfen Rand hat, muß die Gleichung, bei $kR = 0$, für so große R gelten, daß in noch größeren Abständen vom Kern das Feld vernachlässigt werden kann.

Das Problem ist somit auf die Frage zurückgeführt worden, warum für Argon, Krypton und Xenon die Bedingung (15) angenähert erfüllt ist. Wir können sofort eine weitere Bedingung angeben, die das Gelten von (15) ermöglicht. Die Funktion ψ, die im Innern eines schweren Atoms die Lösung der Wellengleichung darstellt, muß im Zentrum endlich sein. Man findet dann, daß sie von einem gewissen Anfangswert bei $r = 0$ an, zuerst schnell abnimmt, dann negativ wird und in immer länger werdenden Wellen mit ständig abnehmenden Amplituden übergeht. An der eingeführten Trennfläche ist die Amplitude noch merklich von Null verschieden. In den leichtesten Atomen dagegen fällt ψ monoton gegen Null ab. Gleichung (15) kann nur dann erfüllt sein, wenn das Atomfeld so stark ist, daß ψ innerhalb des Atoms wenigstens einen Umkehrpunkt erreicht. Aus unseren bisher ausgeführten Rechnungen haben wir den Eindruck, daß der Ramsaueffekt deshalb nur bei kräftigeren atomaren Feldern auftreten kann, als sie das normale Wasserstoffatom besitzt (vgl. Beispiel unten).

Wir können unsere Bedingung (15) in einer anderen Form erhalten, wenn wir die Lösung von ψ dicht außerhalb des Atomrandes untersuchen. Hier ist $V = 0$, und bei Annahme sphärischer Symmetrie wird aus (1a)

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + k^2\psi = 0. \tag{16}$$

Wenn $k = 0$ ist, so ist die Lösung dieser Gleichung

$$\psi = A + \frac{B}{r}. \tag{17}$$

Die Funktion ψ geht mithin am Atomrand in eine Funktion von der Form (17) über, sie ist einfach die Summe aus der einfallenden Welle A und der Streuwelle $\frac{B}{r}$. Beide Konstanten A und B sind bis auf einen Faktor durch die Bedingung des Endlichbleibens von ψ vollständig bestimmt, sie lassen sich aber nur bei genauer Kenntnis des Atomfeldes ermitteln. Es scheint so, daß eine Art Resonanzphänomen auftritt, wenn $A \ll B$.

Führen wir die Bezeichnungen (17) in (14) ein, und berechnen wir die Gesamtstreuung, so erhalten wir für $\lambda = \infty$

$$4\pi c_0^2 = 4\pi a_0^2 \cdot \frac{B^2}{A^2}$$

und der Wirkungsquerschnitt wird pro Atom $Q = 4\pi \cdot \frac{B^2}{A^2}$.

§ 5. Beispiele. 1. Wasserstoffatom. Die Wellenfunktion im Atominnern kann in einfacher Weise numerisch berechnet werden. Für das Potential $V(r)$ setzen wir nach Born[1]

$$2V(r) = -\left(\frac{2}{a}\right)^2 \frac{e^{-\frac{2r}{a}}}{\frac{2r}{a}}\left(1 + \frac{r}{a}\right),$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Die Konstante ka ist gleich 0,25 gesetzt. Für kleine Werte von $x = \frac{r}{a}$ benutzt man am einfachsten eine Reihenentwicklung von der Form

$$\psi_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n x^n;$$

[1] M. Born, Göttinger Nachr. 1926, S. 146.

die ersten Glieder sind, wenn $g_0 = 1$ gesetzt wird,

$$g_0 = 1 \qquad g_1 = -1$$
$$g_2 = 0{,}625 \qquad g_3 = -0{,}25$$
$$g_4 = 0{,}013\,020\,833\,333 \qquad g_5 = +0{,}073\,437\,50$$
$$g_6 = -0{,}073\,589\,41 \qquad g_7 = 0{,}046\,391\,37$$
$$g_8 = -0{,}021\,594\,42 \qquad g_9 = 0{,}007\,012\,4$$
$$g_{10} = -0{,}749\,2878 \cdot 10^{-3} \qquad g_{11} = -0{,}001\,004\,810$$
$$g_{12} = 1{,}001\,663 \cdot 10^{-3} \qquad g_{13} = -0{,}602\,112\,5 \cdot 10^{-3}$$
$$g_{14} = 0{,}276\,843\,3 \cdot 10^{-3} \qquad g_{15} = 0{,}098\,997\,2 \cdot 10^{-3}$$
$$g_{16} = 23{,}760\,79 \cdot 10^{-6} \qquad g_{17} = 0{,}295 \cdot 10^{-6}$$
$$g_{18} = 4{,}591 \cdot 10^{-6}$$

Mit Hilfe der Reihe lassen sich die Werte von ψ und ψ' leicht bis zu etwa $x = 0{,}6$ berechnen, von diesem Punkte ab haben wir die Integration numerisch nach dem Verfahren von Kutta-Runge[1] fortgesetzt. Die Werte der Funktion bis zu $x = 2$ sind in der folgenden Tabelle angegeben (siehe auch Fig. 3, gestrichelte Kurve). Es geht daraus und besonders aus der Kurve für $x^2\psi'$ hervor, daß das normale Wasserstoffatom keinen Ramsauereffekt hat. Ob dies Resultat auch bei Berücksichtigung der Rückwirkung bestehen bleibt, ist nicht sicher, wir halten es aber für wahrscheinlich.

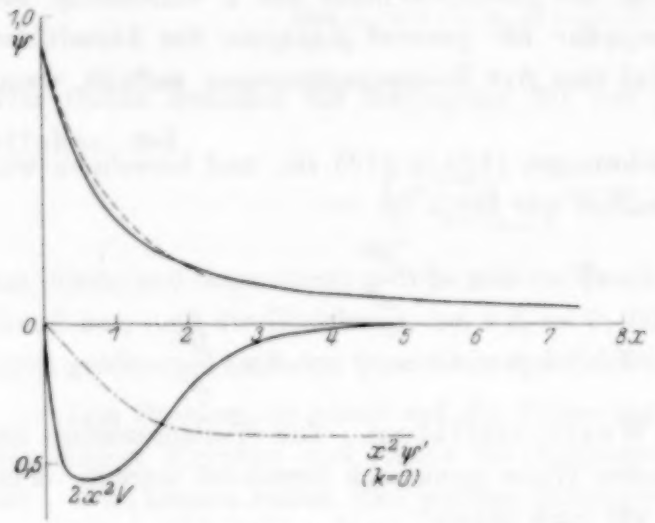


Fig. 3. ψ und $x^2\psi'$ für ein freies Elektron im Innern eines Wasserstoffatoms ohne Rückwirkung.

Eine Berechnung von ψ bei $ka = 0$ gibt die ausgezogene Kurve in Fig. 3. Es ist bemerkenswert, daß die starke Änderung der freien Wellenlänge nur einen geringen Einfluß auf den Verlauf der Funktion ψ im Atom hat. Die asymptotischen Endwerte der Kurve sind etwa $\psi = 0{,}01$ und $x^2 \frac{d\psi}{dx} = -0{,}4$. Wir haben also hier einen Fall von besonders starker Streuung der nullten Ordnung, allerdings ohne Rückwirkung (vgl. § 6).

2. Einfaches Modell eines Argonatoms. Wir haben außer dem normalen Wasserstoffatom noch ein einfaches Modell eines Argon-

[1] C. Runge und H. König, Numerisches Rechnen (Grundlehren der mathematischen Wissenschaften XI). Berlin 1924.

atoms durchgerechnet, für $kR = {}^1/_2$. Das Modell besteht aus einem achtfach geladenen Kern und einer gleichmäßig mit $-8e$ geladenen Kugelschale vom Radius $R = 2{,}631\,578\,95\,a$, gleich dem gaskinetischen Radius. Dies ist nur der Einfachheit wegen so gewählt und kann natürlich keinen Anspruch darauf machen, irgendwie ein wirkliches Argonatom darzustellen. Die Zahlenangaben sind auch nicht kontrollgerechnet worden. Trotzdem zeigt das Modell qualitativ gut, wie die ψ-Welle im Innern eines höheren Atoms verläuft und gibt so eine Erläuterung zu dem früher Auseinandergesetzten.

Tabelle 1.

ψ und ψ' für ein freies Elektron im Innern eines Wasserstoffatoms. $kR = {}^1/_2$, $R = 2a$.

x	ψ/g_0	ψ'/g_0	x	ψ/g_0	ψ'/g_0
0	1	-1			
0,5	0,627 25	$-0{,}542\,89$	1,2	0,360 37	$-0{,}265\,31$
0,6	0,575 96	$-0{,}484\,23$	1,4	0,311 56	$-0{,}224\,57$
0,7	0,530 14	$-0{,}433\,52$	1,6	0,269 92	$-0{,}193\,16$
0,8	0,489 03	$-0{,}389\,66$	1,8	0,233 84	$-0{,}168\,6$
1,0	0,418 52	$-0{,}318\,79$	2,0	0,202 15	$-0{,}149\,06$

Das Potential ist hier

$$V = \frac{8e}{r}\left(1 - \frac{r}{R}\right),$$

die Berechnung von ψ geschieht nach demselben Verfahren, bis $x = 1$ durch eine Reihenentwicklung, dann durch numerische Integration. Die Koeffizienten der Reihe sind mit $kR = {}^1/_2$

$g_0 = 1$
$g_1 = -8$
$g_2 = 22{,}304$
$g_3 = -33{,}621\,333$
$g_4 = 33{,}391\,991\,2$
$g_5 = -24{,}336\,083\,4$
$g_6 = 13{,}901\,245\,0$
$g_7 = -6{,}502\,736\,97$
$g_8 = 2{,}569\,508\,92$
$g_9 = -0{,}877\,600\,9$
$g_{10} = 0{,}263\,694\,86$
$g_{11} = -0{,}070\,683\,83$
$g_{12} = 0{,}017\,094\,232$
$g_{13} = -0{,}003\,764\,672\,2$
$g_{14} = 0{,}000\,760\,912$
$g_{15} = -0{,}000\,142\,083\,52$
$g_{16} = 24{,}650\,33 \cdot 10^{-6}$
$g_{17} = -3{,}993\,136 \cdot 10^{-6}$
$g_{18} = 0{,}606\,589\,7 \cdot 10^{-6}$
$g_{19} = -0{,}086\,740\,69 \cdot 10^{-6}$
$g_{20} = 11{,}715\,784 \cdot 10^{-9}$
$g_{21} = -1{,}499\,199\,8 \cdot 10^{-9}$
$g_{22} = 0{,}182\,252\,82 \cdot 10^{-9}$
$g_{23} = 21{,}100\,335 \cdot 10^{-12}$

Die Funktion ψ selbst ist in der Tabelle 2 und der Fig. 4 angegeben. Außerhalb des Atoms geht ψ in eine Sinuswelle über mit $h = 0{,}5$. Bei $x = 1$ ist $\psi' = 0{,}201\,998$ und bei $x = 2{,}63$ ist $x^2\psi' = -0{,}3577$. Das Modell gibt also keinen Ramsauereffekt, sondern eine starke Streuung.

Wenn man aber den Radius R anders wählt, kann man natürlich erreichen, daß die Streuwellen beliebig klein werden, ebenfalls bei Einführung einer geeigneten Rückwirkung.

Tabelle 2. ψ und $x^2\psi'$ für ein freies Elektron im Innern eines einfachen Argonatoms. $kR = {}^1/_2$, $R = 2{,}63a$

x	ψ	x	ψ	$x^2\psi'$
0	1,0	1,2	0,061 93	0,093 887
0,1	0,393	1,4	0,065 22	— 0,047 309
0,2	0,020	1,6	0,054 26	— 0,180 265
0,3	— 0,075	1,8	0,037 59	— 0,276 751
0,5	— 0,125	2,0	0,020 57	— 0,331 451
1,0	0,035 971	2,2	0,004 95	— 0,371 796
—	—	2.4	— 0,009 143	— 0,369 541
—	—	2,63	— 0,022 42	— 0,357 7

3. Cs-Atom nach Thomas. Um womöglich eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit zu erhalten, haben wir ein Atomfeld durchgerechnet, das von Thomas[1] für Cs, $Z = 55$, angegeben

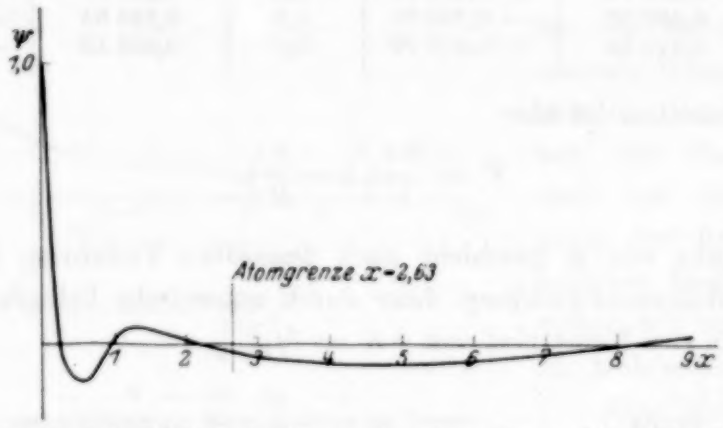


Fig. 4. ψ für ein freies Elektron im Innern eines Argonatoms. $kR = {}^1/_2$, $R = 2{,}63\,a$.

wurde. Da Xenon die Atomnummer 54 hat, so haben wir hier eine Feldverteilung, die sehr nahe an der von Xenon liegen dürfte. Von Thomas ist das Feld bis zu einem Abstand vom Kern $x = 1{,}5$, in unseren Einheiten, angegeben. Wir haben davon abgesehen, die von Thomas gegebenen Zahlen auf die Atomnummer $Z = 54$ umzurechnen, da dies nur unwesentliche Änderungen bringen würde. Die Berechnung von ψ muß in diesem Falle numerisch geschehen. Um die bei $x = 0$ eintretende Unsicherheit zu vermeiden, haben wir jedoch bis zu $x = 0{,}01$ eine Reihenentwicklung benutzt, indem das Feld als ein rein Coulomb-

[1] L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927, Nr. 5.

sches mit der Kernladung $55\,e$ angesetzt wurde. Dies bringt nach den Zahlen von Thomas keine merkliche Ungenauigkeit mit sich. Von $x = 0{,}01$ ab wurde die Integration zunächst in Schritten von 0,002, dann in größeren Schritten weitergeführt. Fig. 4 gibt eine Darstellung von ψ und $x^2\psi'$ in dem Atom von Thomas. Man sieht, daß bei $x = 1{,}5$ etwa $x^2\psi' = 0$ ist; wenn das Feld hier abschließen würde, hätten wir also den Ramsauereffekt. Thomas gibt keine Zahlen für das Feld außerhalb $x = 1{,}5$, weil die Fortsetzung nach seiner Rechnungsweise völlig unsicher ist; wenn wir aber unsere Rechnung gewissermaßen um-

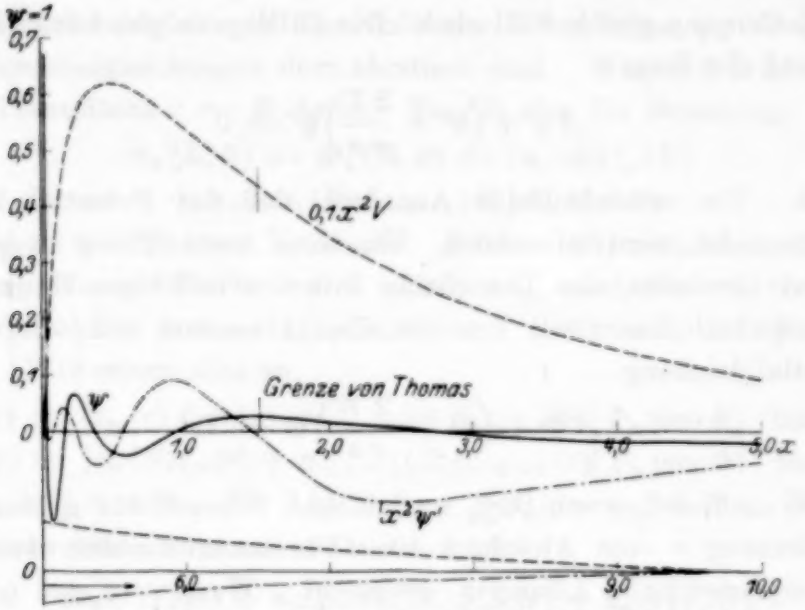


Fig. 5. ψ und $x^2\psi'$ für ein freies Elektron im Innern eines Cs-Atoms, mit Feldverteilung.

kehren und verlangen, daß das Feld so sein muß, daß $x^2\psi'$ wieder auf Null zurückkommt, so erhalten wir eine Bedingung, der das Feld genügen muß, die aber natürlich nicht ausreicht, um es festzulegen. Freilich bleibt es fraglich, ob die angenäherte Berechnungsweise von Thomas für unsere Zwecke genügend genau ist. In Fig. 5 ist ein Feld gestrichelt eingezeichnet, das den Ramsauereffekt gibt.

§ 6. Einfluß der Rückwirkung der Elektronen auf das Atom. Um diesen Einfluß abzuschätzen, kann man annehmen, daß das Atom durch das Elektron polarisiert wird. Hierbei tritt eine Polarisationsenergie zu der potentiellen Energie hinzu von der Größe

$$-\frac{\alpha e}{2r^4}, \tag{18}$$

wo α die Polarisierbarkeit bedeutet. Ein Vergleich mit den beobachteten Werten von α zeigt dann, daß diese Zusatzenergie bei Cs klein wird im Verhältnis zu der vorhin betrachteten Energie, solange das Elektron außerhalb des Atoms ist. Da unser Ausdruck (18) auch nur außerhalb des Atoms gültig ist, hat es also keinen Zweck, das Polarisationsglied zu berücksichtigen[1].

§ 7. Die Eigenfunktionen. Es sollen diejenigen Funktionen gesucht werden, welche den Schrödingerschen Bedingungen für eine Eigenfunktion genügen. Das heißt, es werden diejenigen Lösungen der Differentialgleichung (1) gesucht, welche überall regulär und in unendlicher Entfernung gleich Null sind. Die Differentialgleichung (1) wurde in § 2 auf die Form

$$\Delta \psi + \left(k^2 + \frac{2V}{e\,a}\right)\psi = 0 \tag{1a}$$

gebracht. Die vereinfachende Annahme, daß das Potential V kugelsymmetrisch ist, wird beibehalten. Um einen Ansatz für ψ zu gewinnen, führen wir zunächst eine Trennfläche mit dem beliebigen Halbmesser R ein. Außerhalb dieser soll V vernachlässigt werden, d. h. wir lösen die Differentialgleichung

$$\Delta \Phi + \left(k^2 + \frac{2W}{e\,a}\right)\Phi = 0, \tag{19}$$

wobei $W = V$ ist, wenn $0 \leqq r < R$ und $W = 0$ für größere Werte der Entfernung r vom Atomkern ist. Für unser Problem werden nur rotationssymmetrische Lösungen gebraucht. Wenn r, ϑ und φ die Polarkoordinaten sind, so kann die obige Gleichung durch den Ansatz $\Phi_n = F_n(r)\,P_n(\cos\vartheta)$ gelöst werden.

Wir führen die Bezeichnungen

$$f_n(r) = i^n \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{n+1/2}(kr),\quad f_{-n-1}(r) = i^{-n}\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{-n-1/2}(kr) \tag{20}$$

ein, wobei $J_{n+1/2}$ die Besselsche Funktion von der Ordnung $n + 1/2$ ist. Dann ist bekanntlich[2]

$$\left.\begin{aligned}(\Delta + k^2)\,[f_n(r)\,P_n(\cos\vartheta)] &= 0,\\ (\Delta + k^2)\,[f_{-n-1}(r)\,P_n(\cos\vartheta)] &= 0\end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

[1] Anm. b. d. Korr. Inzwischen ausgeführte genauere Berechnungen eines Argonmodells zeigen, daß die Polarisation hier mindestens eine Viertelwellenlänge zu ψ ergibt, sie sollte also hier mitberücksichtigt werden.

[2] Siehe z. B. Pockels, Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, S. 110. Leipzig, Teubner, 1891.

Wenn $r > R$, ist $F_n(r) P_n(\cos\vartheta)$ eine Lösung der Gleichung $(\Delta + k^2)\Phi = 0$. Deshalb hat $F_n(r)$ die Form

$$F_n(r) = a_n(R) f_n(r) + a_{-n-1}(R) f_{-n-1}(r), \qquad (r > R)$$

wobei $a_n(R)$ von r unabhängige Koeffizienten sind.

Durch die Bedingung, daß $F_n(r)$ im Ursprung endlich sein soll, wird bekanntlich $F_n(r)$ bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Von einem konstanten Faktor abgesehen, hat also Gleichung (19) nur eine einzige Lösung von der Form $\Phi_n = F_n(r) P_n(\cos\vartheta)$, welche überall endlich ist. Ebenso hat die Gleichung (1a) nur eine Lösung ψ_n, welche denselben Bedingungen genügt. Wenn der konstante Faktor in beiden Fällen derselbe ist, so gilt innerhalb der Trennfläche $\psi_n = \Phi_n$, weil die Differentialgleichungen dort identisch sind. Wegen § 3 ist Φ_n auch an der Trennfläche $r = R$ stetig. Es gilt also die Beziehung

$$\psi_n(R, \vartheta) = \Phi_n(R, \vartheta) = [a_n(R) f_n(R) + a_{-n-1}(R) f_{-n-1}(R)] P_n(\cos\vartheta). \qquad (21)$$

Bisher war R eine Konstante. Fordern wir nun aber, daß diese Gleichung für alle Werte von R gelten soll, so haben wir schon den oben geforderten Ansatz für $\psi(r, \vartheta)$ und somit auch für $\Phi(r, \vartheta)$ erhalten. Wir setzen also an:

$$\Phi_n(r, \vartheta) = [a_n(r) f_n(r) + a_{-n-1}(r) f_{-n-1}(r)] P_n(\cos\vartheta) \quad \text{für } r \leqq R,$$
$$\Phi_n(r, \vartheta) = [a_n(R) f_n(r) + a_{-n-1}(R) f_{-n-1}(r)] P_n(\cos\vartheta) \quad \text{für } r \geqq R.$$

Nach § 3 sollen die Ableitungen $\partial\Phi_n/\partial r$ auf beiden Seiten der Trennfläche übereinstimmen. Daraus folgt

$$[a_n'(r) f_n(r) + a_{-n-1}(r) f_{-n-1}(r) + a_n(r) f_n'(r) + a_{-n-1}(r) f_{-n-1}'(r)]_{r=R} = [a_n(R) f_n'(r) + a_{-n-1}(R) f_{-n-1}'(r)]_{r=R}.$$

Also

$$a_n'(R) f_n(R) + a_{-n-1}'(R) f_{-n-1}(R) = 0. \qquad (22)$$

Ferner müssen die Funktionen $a_n(r)$ und $a_{-n-1}(r)$ so beschaffen sein, daß die Differentialgleichung (1a) erfüllt wird. Ersetzt man in (21) R durch r und trägt man den so erhaltenen Ausdruck für $\psi_n(r, \vartheta)$ in (1a) ein, so erhält man wegen der Beziehungen (20a) und (22)

$$a_n'' f_n + a_{-n-1}'' f_{-n-1} + 2 a_n' f_n' + 2 a_{-n-1}' f_{-n-1}' + \frac{2V}{ea}(a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}) = 0.$$

In (22) kann man R durch r ersetzen und nachher nach dieser Variablen differenzieren. Dann erhält man

$$a_n'' f_n + a_{-n-1}'' f_{-n-1} + a_n' f_n' + a_{-n-1}' f_{-n-1}' = 0.$$

Wird diese Gleichung von der vorangehenden subtrahiert, so ergibt sich

$$a'_n f'_n + a'_{-n-1} f'_{-n-1} + \frac{2V}{ea}(a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}) = 0.$$

Aus dieser Gleichung und (22) erhalten wir

$$\frac{da_n}{dr} = \frac{2V}{ea}\frac{a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}}{f_n f'_{-n-1} - f'_n f_{-n-1}} f_{-n-1},$$

$$\frac{da_{-n-1}}{dr} = \frac{2V}{ea}\frac{a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}}{f_{-n-1} f'_n - f'_{-n-1} f_n} f_n.$$

Nach (20) erhalten wir

$$f_n f'_{-n-1} - f'_n f_{-n-1} = \frac{\pi k}{2kr}(J_{n+1/2} J'_{-n-1/2} - J'_{n+1/2} J_{-n-1/2}).$$

Nach der Theorie der Besselschen Funktionen ist dieser Ausdruck gleich

$$-\frac{\pi}{2r}\cdot\frac{2\sin(n+\frac{1}{2})\pi}{\pi kr} = \frac{(-1)^{n+1}}{kr^2}.$$

Wir fassen das Ergebnis dieses Paragraphen zusammen: Die zur Gleichung

$$\Delta\psi + \left(k^2 + \frac{2V}{ea}\right)\psi = 0 \tag{1a}$$

gehörigen rotationssymmetrischen Eigenfunktionen sind

$$\psi_n(r, \vartheta) = [a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}] P_n(\cos\vartheta), \tag{23}$$

wobei die Funktionen $a_n(r)$ und $a_{-n-1}(r)$ Integrale der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{da_n}{dr} &= (-)^{n+1}\frac{2Vkr^2}{ea} f_{-n-1}[a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}], \\ \frac{da_{-n-1}}{dr} &= (-)^n \frac{2Vkr^2}{ea} f_n [a_n f_n + a_{-n-1} f_{-n-1}] \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

sind. Die Funktionen f_n und f_{-n-1} sind durch (20) gegeben. Sie können auch in der folgenden Form[1]

$$f_n(r) = (-2kr)^n \frac{d^n}{d(k^2r^2)^n}\frac{\sin kr}{kr},$$

$$f_{-n-1}(r) = (-2kr)^n \frac{d^n}{d(k^2r^2)^n}\frac{\cos kr}{kr} \tag{25}$$

geschrieben werden.

[1] Vgl. z. B. Watson, Bessel Functions, S. 94, Cambridge 1922. Whittaker and Watson, Modern Analysis, S. 364. Cambridge 1920.

$f_{-n-1}(r)$ wird unendlich für $r = 0$. Da ψ_n im Ursprung endlich bleiben muß, so muß $a_{-n-1}(0) = 0$ sein. Wenn wir von einer richtigen Normierung absehen, können wir $a_n(0) = 1$ setzen. Die Gleichungen (24) dürften durch das Verfahren von Kutta-Runge bequem numerisch integriert werden können.

Die Rechnungen dieses Paragraphen überblickt man vielleicht leichter, wenn man die Ähnlichkeit mit Lagranges Methode der Variation der Koeffizienten beachtet.

§ 8. Die gestreute Intensität. Um die gestreute Intensität zu berechnen, sucht man diejenige Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \left(k^2 + \frac{2V}{e\,a}\right)\psi = 0 \tag{1a}$$

auf, die in unendlicher Entfernung wie eine ebene Welle (= dem ungestörten Elektronenstrom) und ausgehende Kugelwellen (= gestreuten Elektronen) sich verhält. Es liegt nahe, eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen anzusetzen:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} g_n\,\psi_n(r,\,\vartheta),$$

worin $\psi_n(r,\,\vartheta)$ durch (23) gegeben ist. Der Winkel ϑ wird von der Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle ab gerechnet. Die g_n sind konstante Koeffizienten. Wenn das Potential V für große r stark abfällt, nähern sich $a_n(r)$ und $b_n(r)$ Limeswerten $a_n(\infty)$ und $b_n(\infty)$. Für große r geht dann der obenstehende Ausdruck für ψ über in den folgenden

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} g_n\,[a_n(\infty)\,f_n(r) + a_{-n-1}(\infty)\,f_{-n-1}(r)]\,P_n(\cos\vartheta).$$

Dieser Ausdruck soll identisch mit der Summe der einfallenden Welle [vgl. (8)]:

$$A\,e^{i\,k\,r\cos\vartheta} = A\sum_{n=0}^{\infty}(2\,n+1)\,f_n(r)\,P_n(\cos\vartheta)$$

und der ausgehenden Kugelwellen sein. Diese können folgenderweise geschrieben werden

$$K(r,\,\vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\,[f_{-n-1}(r) - i\,f_n(r)]\,P_n(\cos\vartheta),$$

denn aus (25) findet man die Beziehung

$$f_{-n-1}(r) - i\,f_n(r) = (-2\,k\,r)^n\,\frac{d^n}{d\,(k^2\,r^2)^n}\,\frac{e^{-i\,k\,r}}{k\,r}.$$

Fügt man noch den Zeitfaktor $e^{2\pi i\,\nu\,t}$ hinzu, so sieht man, daß der obenstehende Ausdruck wirklich ausgehende Kugelwellen darstellt.

Vergleicht man die Koeffizienten der Kugelfunktion $P_n(\cos\vartheta)$, so erhält man die Gleichung

$$g_n[a_n(\infty)f_n(r) + a_{-n-1}(\infty)f_{-n-1}(r)] = (2n+1)Af_n(r) + c_n[f_{-n-1}(r) - if_n(r)].$$

In dieser Gleichung müssen die Koeffizienten von $f_n(r)$ übereinstimmen und ebenso die von $f_{-n-1}(r)$. Also:

$$g_n a_n(\infty) = (2n+1)A - ic_n,$$

$$g_n a_{-n-1}(\infty) = c_n.$$

Eliminiert man g_n, so folgt

$$c_n = \frac{(2n+1)Aa_{-n-1}(\infty)}{a_n(\infty) + ia_{-n-1}(\infty)}.$$

Die gesamte Intensität der Kugelwellen ist

$$\iint K(r,\vartheta)K^*(r,\vartheta)r^2\sin\vartheta\,d\varphi\,d\vartheta,$$

wobei ein Stern den komplex konjugierten Wert andeutet. Nach Born ist dieser Ausdruck der Dichte der zerstreuten Elektronen proportional. Der oben angegebene Wert von $K(r,\vartheta)$ wird in das Doppelintegral eingetragen. Weil $f_{-n-1}(r) - if_n(r)$ für unendlich große r den Betrag $1/kr$ hat, ergibt sich

$$\iint \frac{r^2}{k^2r^2}\sum_m c_m P_m(\cos\vartheta)\sum_n c_n^* P_n(\cos\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{4\pi c_n c_n^*}{k^2(2n+1)} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{4\pi(2n+1)AA^*[a_{-n-1}(\infty)]^2}{k^2\{[a_n(\infty)]^2 + [a_{-n-1}(\infty)]^2\}}.$$

Da die Dichte der einfallenden Elektronen gleich AA^* ist, und da alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeit in unendlicher Ferne haben, wird die Streuung pro Atom durch den Ausdruck

$$\frac{4\pi}{k^2}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\frac{[a_{-n-1}(\infty)]^2}{[a_n(\infty)]^2 + [a_{-n-1}(\infty)]^2} \tag{26}$$

gegeben.

Die Konvergenz dieser Reihe hängt davon ab, daß die $a_{-n-1}(\infty)$ bei wachsenden n stark abnehmen. Der Ausdruck für die Streuung ist immer dann verwendbar, wenn der Streuprozeß durch eine Differentialgleichung der Form (1a) beschrieben werden kann.

Wir möchten zum Schluß den Herren Prof. Bohr und Dr. Klein für ihr großes Interesse und für viele wertvolle Diskussionen bestens danken.

Kopenhagen, Univ. Inst. for teoretisk Fysik, den 11. Juli 1927.

Die Lichtabsorption in trockenem Chlor.

Von **G. Kornfeld** und **W. Steiner** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1927.)

Das Absorptionsspektrum weitgehend getrockneten Chlors wurde mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter aufgenommen. Die Bandenkonvergenzstelle liegt innerhalb der Fehlergrenzen bei der gleichen Wellenlänge wie bei nicht getrocknetem Chlor; demnach erfolgt die Dissoziation, unabhängig von der Trocknung, durch Strahlung der gleichen Wellenlänge. Als Kriterium der Trocknung diente das Ausbleiben der Chlorwasserstoffbildung bei Bestrahlung mit blauem Licht; die Quantenausbeute bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurde erneut festgestellt.

Das Bandenspektrum des Chlors zeigt nach den Untersuchungen von Kuhn[1] bei 4785 ± 7 Å eine Konvergenzstelle, an die sich nach kurzen Wellen ein Kontinuum anschließt. In Fortsetzung der Überlegungen von Franck[2] schließt er daraus auf den Elementarprozeß, der bei Bestrahlung mit Licht eintritt, das jenseits der Bandenkonvergenzstelle im Kontinuum liegt: Dissoziation des Chlormoleküls in ein angeregtes und ein nicht angeregtes Chloratom, die mit beliebiger kinetischer Energie auseinander fahren.

Bei jeder der zahlreichen photochemischen Reaktionen, an denen das Chlor beteiligt ist, muß demnach, soweit das eingestrahlte Licht der erwähnten Bedingung genügt, zunächst die Dissoziation in Atome erfolgen, die dann erst die Bildung von Reaktionsketten veranlaßt. Für viele dieser photochemischen Reaktionen spielen aber, wie Coehn[3] und seine Mitarbeiter gezeigt haben, Spuren von Wasserdampf eine entscheidende Rolle: fehlen diese völlig, so wird die Reaktion gehemmt oder bleibt überhaupt aus. Beim Chlorknallgas haben Coehn und Jung festgestellt, daß die Reaktion im sichtbaren Licht merklich verlangsamt wird, sobald der Wasserdampfdruck kleiner ist als 10^{-5} mm, und gänzlich ausbleibt, wenn er nur 10^{-7} mm beträgt.

Diese Tatsache sowie eigene Arbeiten über die Chlorknallgasreaktion und insbesondere über die photochemische Bildung von Phosgen bei völliger Trocknung, hatten Bodenstein[4] zu der Erwägung veranlaßt, ob es nicht

---

[1] H. Kuhn, Naturwissenschaften **14**, 600, 1926; ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.
[2] J. Franck, Trans. Faraday Soc. 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.
[3] A. Coehn und M. Tramm, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **56**, 458, 1923; ZS. f. phys. Chem. **105**, 356, 1923; A. Coehn und G. Jung, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **56**, 696, 1923; ZS. f. phys. Chem. **110**, 705, 1924; A. Coehn und G. Heymer, Naturwissenschaften **14**, 299, 1926; G. Heymer, Diss. Göttingen 1927.
[4] M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **130**, 447, 1927.

denkbar sei, daß bei der wasserdampffreien Reaktion der Weg nicht über die Atome führe, sondern über angeregte Chlormoleküle, und er schloß aus den Franckschen Arbeiten, daß diese vermutete Änderung des Elementarakts bei völliger Trocknung sich darin äußern müßte, daß das Bandenspektrum im sichtbaren Gebiet keine Konvergenzstelle aufweist.

Im Anschluß an diese Überlegungen haben wir das Absorptionsspektrum von völlig trockenem Chlor untersucht, wobei wir als Kriterium der Trockenheit des Chlors das erwähnte Ausbleiben der Chlorwasserstoffbildung im sichtbaren Licht benutzt haben; anschließend daran haben wir noch die Quantenausbeute im ultravioletten Licht bestimmt.

Im folgenden seien die Einzelheiten der Versuche wiedergegeben:

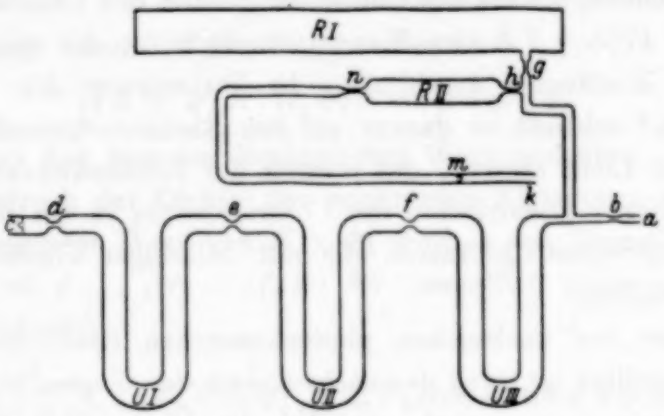


Fig. 1.

Die Trocknung der Gase. Die nebenstehende Fig. 1 zeigt die Quarzapparatur, die zur Darstellung völlig trockenen Chlors verwendet wurde. Die ganze Apparatur wurde zunächst zehn Tage lang auf 500° erhitzt und war während dieser Zeit an eine ständig arbeitende Hochvakuumpumpe angeschlossen: die Verbindung führte von *a* über einen Quarz-Glasschliff, der mit weißem Siegellack fettfrei gedichtet war, zu einer Quecksilberfalle, die dauernd mit flüssiger Luft gekühlt wurde, und weiter zum Mc Leod-Manometer und dem Pumpenaggregat; das Mc Leod-Manometer wies stets gutes Klebevakuum. Nach zehn Tagen wurde die Apparatur bei *b* abgeschmolzen[1] und aus dem Ofen genommen. Bei *c* wurde das Quarzrohr dann mit einem in Quarz eingeschmolzenen Eisenkern beschickt und hierauf wieder über einen Schliff mit einer Glasappa-

[1] Das Abschmelzen wurde jedesmal mit dem Kohlebogen statt mit der Knallgasflamme vorgenommen, um zu vermeiden, daß etwa noch an den Wänden haftender Luftsauerstoff sich mit dem hineindiffundierenden Wasserstoff zu Wasser vereinigen könnte.

ratur verbunden, die als wesentlichsten Teil ein U-Rohr zum Auffangen des Chlors enthielt, das, durch Hähne absperrbar, einerseits mit dem Pumpenaggregat in Verbindung stand und andererseits mit einem dauernd fließenden Strom von Bombenchlor. In dem vorher hochevakuierten U-Rohr, das von außen mit flüssiger Luft gekühlt wurde, wurde dann eine größere Menge Chlor kondensiert, hierauf zur Chlorleitung abgeschmolzen und das Chlor zwei Tage lang bei dauernder Kühlung mit flüssiger Luft an der Hochvakuumpumpe evakuiert, um auch Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Nach dem Abschmelzen zur Pumpenleitung wurde die flüssige Luft durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und flüssiger Luft ersetzt, dessen Temperatur zwischen — 90° und — 100° gehalten wurde, das Rohr *U I* in flüssige Luft getaucht, die Verbindung bei *c* durch magnetischen Antrieb des Eisenkerns hergestellt und etwa ein $^1/_4$ des Chlorvorrats nach *U I* destilliert, hierauf bei *d* abgeschmolzen und in gleicher Weise etwa die Hälfte des in *U I* vorhandenen Chlors nach *U II* gebracht. Nach dem Abschmelzen bei *e* wurde auf eine abermalige Fraktionierung verzichtet, da die Chlormenge nicht ausreichend schien, das ganze Chlor nach *U III* überführt und bei *f* abgeschmolzen. *U III* wurde nun in ein Kohlensäure-Alkoholbad von etwa — 38° getaucht, um einen etwas unterhalb einer Atmosphäre liegenden Chlordruck zu erzielen, und das zur Absorptionsmessung bestimmte Rohr *R I* bei *g* abgeschmolzen. Nach neuerlicher Einstellung des Chlordrucks bei einer etwa 10° tiefer liegenden Temperatur[1], wurde dann auch noch das zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit bestimmte Röhrchen *R II* bei *h* abgeschmolzen.

Zur Füllung von *R II* mit trockenem Wasserstoff wurde es, wieder nach Beschickung mit einem in Quarz eingeschmolzenen Eisenkern, bei *k* an eine Quarzflasche von etwa 200 cm^3 Inhalt eingeschmolzen, die zwei Tage lang hochevakuiert und auch gelegentlich erhitzt wurde; hierauf wurde durch glühendes Palladium diffundierender Wasserstoff bis zu einem Druck von **405 mm** eingeleitet, die Quarzflasche gegen die Außenleitung abgeschmolzen und drei Tage lang in flüssiger Luft stehengelassen, um dem etwa von den Glaswänden mitgeführten Wasser Gelegenheit zum Kondensieren zu geben. Dann wurde das Chlor in *R II* durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensiert, der Verschluß bei *m* zerschlagen, bei *n* abgeschmolzen und *R II* bis zum Versuch im Dunkeln aufbewahrt.

---

[1] Der Chlordruck ließ sich am Schlusse des Versuches genau berechnen: durch Titration ergab sich die gesamte ursprünglich vorhandene Chlormenge zu **$1{,}42 \cdot 10^{-4}$ Mol,** das Volumen des Röhrchens war **5,5 cm^3,** der Chlordruck bei Zimmertemperatur demnach **486 mm.**

Die Lichtreaktion. Die Versuche zur Verfolgung des Reaktionsablaufs der Chlorknallgasvereinigung bei Bestrahlung wurden mit monochromatischem Licht ausgeführt, und zwar bei 436 und 313 mμ. Das Röhrchen *R II*, dessen plane Begrenzungsflächen einen inneren Abstand von 1 cm hatten, wurde unmittelbar unter den Spalt gelegt, der die gewünschte Linie aus dem Spektrum ausblendete, das ein Quarzmonochromator vom Licht einer Quecksilberlampe entwarf. Die Messung der auffallenden, bzw. durchgelassenen Energie geschah durch eine Flächenthermosäule.

Im sichtbaren Licht, also bei 436 mμ, betrug die Absorption 10 %. Eine Änderung dieses Betrags um ein Zentel, demnach ein Umsatz von 10 %, hätte noch gemessen werden können, trat aber auch nach sechsstündiger Belichtung nicht ein. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß demnach kein Umsatz stattgefunden haben konnte, jedenfalls keiner, bei dem mehr als 4 Molekeln pro Quant verbraucht wurden. Da die normale Reaktion zwischen 10^4 und 10^5 Molekeln pro Quant verbraucht[1], war damit der Beweis genügender Trocknung erbracht. Es schien uns nicht nötig, die von Jung[2] mit ausreichender Sicherheit gemachte Feststellung zu wiederholen, wonach auch bei noch viel länger dauernder Bestrahlung mit sichtbarem Licht kein Umsatz eintritt. Wohl aber schien es uns von Interesse, den Ablauf der Reaktion im ultravioletten Licht zu verfolgen, da die von Heymer[3] gefundenen Ausbeuten nur in der Größenordnung sicher sind. Bei Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereichs 265 bis 254 mμ liegen sie zwischen 3,6 und 9,4, bzw. 1,8 und 7,7 Molekeln pro Quant.

Bei 313 mμ war die durchgelassene Strahlung zu Beginn der Belichtung an der Grenze der Meßbarkeit, verstärkte sich aber nach längeren Zeiten merkbar. Daraus konnte auf den Eintritt der Reaktion geschlossen werden. Nach zwölfstündiger Belichtung wurde die Bestrahlung abgebrochen und der Inhalt des Röhrchens titrimetrisch[4] bestimmt. Die Bestimmung ergab 13,8 Milliäquivalente nicht umgesetztes Chlor und 14,6 Milliäquivalente Salzsäure. Danach war fast genau die Hälfte umgesetzt und in guter Übereinstimmung, damit ergab sich — nach Anbrin-

[1] G. Kornfeld und H. Müller, ZS. f. phys. Chem. **117**, 242, 1925; A. Coehn und G. Heymer, Naturwissenschaften, a. a. O.

[2] A. a. O.

[3] A. a. O.

[4] In bekannter Weise wurde durch Zusatz von Kaliumjodidlösung und Titration mit Thiosulfatlösung das freie Chlor gemessen und hierauf die gebildete Salzsäure durch Zusatz von Kaliumjodat und abermalige Titration mit Thiosulfat.

gung sämtlicher Korrekturen für Reflexion usw. unter Benutzung des von Halban und Siedentopf ermittelten Wertes für den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 53.3$ — für $\log J_0/J$ zu Beginn der Reaktion **1,25** und am Ende **0,67**. Die Zahl der während der ganzen Bestrahlungszeit aufgenommenen Quanten betrug $\mathbf{6{,}5 \cdot 10^{18}}$, wobei, wie erwähnt, **0,73 Millimole** Chlor umgesetzt wurden, demnach $\mathbf{42{,}2 \cdot 10^{18}}$ **Moleküle.** Daraus errechnet sich eine Ausbeute zwischen 6 und 7 Molekülen auf 1 absorbiertes Lichtquant[1].

Das Absorptionsspektrum. Die Aufnahme des Absorptionsspektrums haben wir an einem Rowland-Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius in der Phys.-Techn. Reichsanstalt ausgeführt. Das durch eine Linse parallel gemachte Licht eines Nernststifts wurde durch das Rohr *RI* geschickt (30 cm lang, 3 cm Durchmesser) und durch eine zweite Linse auf den Spalt gesammelt. Die Aufnahme erfolgte in der ersten Ordnung, die Dispersion betrug 2 Å pro mm. Die Belichtungszeit währte 19 Stunden, das Vergleichsspektrum entwarf ein Eisenbogen.

Wie aus der nebenstehenden Fig. 2 ersichtlich ist, ist die Lage der Konvergenzstelle innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit dem Wert von Franck und Kuhn. Die Dissoziation in Atome setzt demnach im

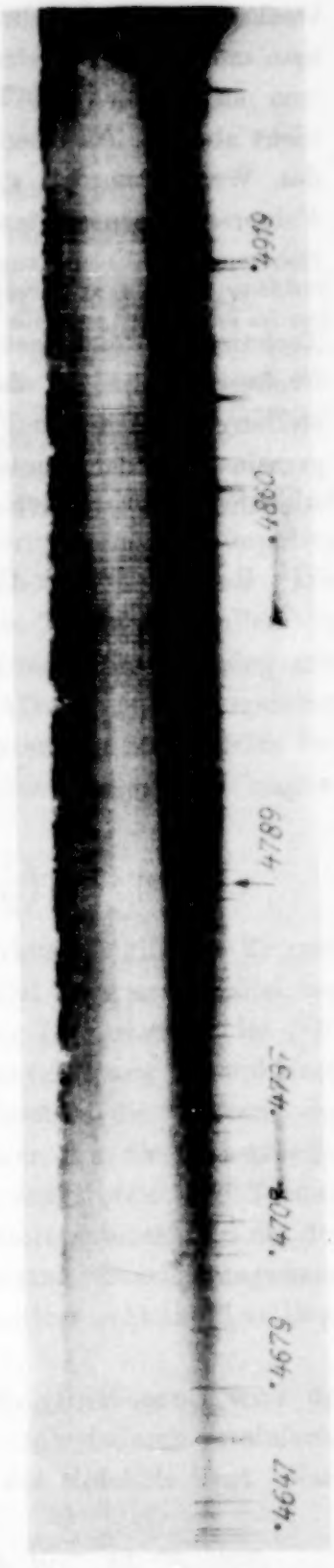


Fig. 2.

[1] Coehn und Jung hatten aus der Tatsache, daß keinerlei Umsatz eintrat, wenn die Strahlung der Quarzlampe vor Eintritt in das Reaktionsgefäß eine Uviolglasscheibe passierte, geschlossen, daß nur Licht unterhalb 300 mμ die Reaktion der trockenen Gase verursachen könnte. Nach unseren Versuchen müssen wir schließen, daß die vom Uviolglas durchgelassene Strahlung von 313 mμ eine zu geringe Intensität hatte, um merkbaren Umsatz zu veranlassen.

trockenen Chlor bei der gleichen Wellenlänge ein wie im feuchten und man muß bei der Bestrahlung mit blauem Licht immer die Anwesenheit von angeregten und unangeregten Chloratomen in Rechnung setzen, nicht aber die Anwesenheit von angeregten Chlormolekülen. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorknallgasreaktion muß sich in den Folgereaktionen geltend machen und demnach bei Aufstellung eines Schemas für die Kettenreaktion berücksichtigt werden.

Herrn Präsident Paschen, der uns das Arbeiten in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt freundlichst gestattete, sowie vor allem Herrn Professor Gehrcke, der uns in liebenswürdiger Weise seine Gitteraufstellung zur Benutzung überließ, sei bestens gedankt, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die dem einen von uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Berlin, Physik.-Chemisches Institut der Universität, 5. Aug. 1927

Feinstruktur und Elektronenterme einiger Bandenspektren.

Von **E. Hulthén**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1927.)

Es wird gezeigt, daß die Größenordnung der Feinstruktur in den Bandenspektren vom Typus $^2P \rightarrow {}^2S$ und $^2S \rightarrow {}^2S$ in Übereinstimmung mit Hunds Theorie ist und daß eine einfache Relation zwischen Feinstruktur der ^2S-Terme und der Termaufspaltung $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ existiert. Auf eine weitgehende Parallele zwischen dem Auftreten von Interkombinationen in Atom- und Molekülspektren der Elemente zweiter Gruppe wird aufmerksam gemacht.

Nach Hunds Theorie der Molekülspektren[1] wäre die Feinstruktur der Bandenspektren wesentlich auf eine Wechselwirkung des Drehimpulses der Elektronen mit der Rotation der Atomkerne zurückzuführen. Die Berechnung dieser Wechselwirkungsenergie — ihre Termwerte wollen wir im folgenden immer mit Δ^2S, Δ^2P usw. bezeichnen — ist analog mit derjenigen, aus welcher z. B. die Aufspaltung der Alkalidubletts hergeleitet wurde. D. h. aus dem von der Kernrotation erzeugten Magnetfelde berechnen wir die Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit dem magnetischen Moment:

$$\pm \frac{e}{\mu c} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot s \qquad \left(s = \frac{1}{2}\right)$$

in bezug auf das Feld. Wenn es keine Wechselwirkung ls gibt (^2S-Terme), stellt sich s unbedingt in die Richtungen parallel oder antiparallel zur Rotationsachse ein. Falls eine Wechselwirkung ls vorhanden ist (^2P-Terme usw.), wird die Berechnung der Feinstruktur (Δ^2P usw.) kompliziert, da hier s sich erst mit zunehmender Kernrotation in die Richtung der Rotationsachse einstellt. Wir wollen daher hier nur die Feinstruktur der ^2S-Terme untersuchen. Die Wechselwirkung von ls bei den ^2P-Termen soll in § 2 hinsichtlich des Auftretens von Interkombinationen in den Banden betrachtet werden. Die von uns benutzte Bezeichnungsweise ^2S, ^2P usw. für die Elektronenterme der Bandenspektren geht auf Mulliken zurück.

§ 1. Im Falle der schweren Metallhydride (HgH usw.) wird das Problem der Berechnung der Wechselwirkungsenergie dadurch vereinfacht, daß der Metallkern in der Nähe der Drehmitte des Moleküls liegt. Nach

[1] F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927.

dem Biot-Savartschen Gesetz wird dann das von der Kernrotation auf dem Leuchtelektron erzeugte Magnetfeld:

$$H = \frac{Z_q^* e}{c} \cdot \frac{[q\,v]}{q^3} = \frac{Z_q^* e}{q} \cdot \frac{\omega}{c},$$

wo q die Elektronelongation, Z_q^* die dieser entsprechende effektive Kernladung, v und ω die Rotationsgeschwindigkeit bzw. Winkelgeschwindigkeit des Metallkerns in bezug auf den Aufpunkt (Leuchtelektron) ist. ω wird bestimmt durch die Relation:

$$\omega \cdot I = \frac{h}{2\pi} \sqrt{p^*(p^*+1)},$$

wo I das Trägheitsmoment und p^* die Quantenzahl der Kernrotation bedeuten. Für die Wechselwirkungsenergie erhalten wir so:

$$W = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{\mu c} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(\overline{\frac{Z_q^*}{q}}\right) \cdot \frac{\sqrt{p^*(p^*+1)}}{I \cdot c},$$

wo das Überstreichen den zeitlichen Mittelwert bezeichnet. Nach Einführung der Rydbergzahl R, Feinstrukturkonstante α und Radius a der einquantigen Bahn im Modell des Wasserstoffatoms wird die Termaufspaltung (Dubletts):

$$\Delta^2 S = \frac{\Delta W}{h \sqrt{p^*(p^*+1)}} = 2\alpha^2 R \cdot \frac{\mu}{I} \cdot \left(\overline{\frac{Z_q^*}{q}}\right) \cdot a^3. \qquad (1)$$

Inwieweit diese Gleichung auch auf die Modelle gleicher (oder annähernd gleicher) Kerne anwendbar ist[1], läßt sich nicht bestimmen, da wir keine Aussagen über die Elektronengruppierung im Molekül haben. Wir wollen (1) jedoch unten an einigen Beispielen dieser Moleküle (AlO, NO, N_2^+, CN) empirisch prüfen.

Betrachten wir zuerst die Spektren von ZnH, CdH und HgH ($^2P \rightarrow {}^2S$). Ihre Banden enthalten je sechs Serien (Fig. 1), deren Mittelzweige $P_2 Q_1$ und $Q_2 R_1$ enge Dubletts bilden, die sich für kleine p^* linear mit diesen (also etwa mit $\sqrt{p^*(p^*+1)}$) aufspalten. Nach dem Emissionsschema der Banden in Fig. 2 sind diese Aufspaltungen mit der Feinstruktur $\Delta^2 S$ der Endzustände direkt zu vergleichen. In Tabelle 1, Spalte 3 sind die so erhaltenen $\Delta^2 S$-Werte aufgeführt. Diese wachsen, wie nach (1) zu erwarten war, mit den wahren Kernladungszahlen Z. Die Banden des sogenannten dritten positiven Stickstoffspektrums (NO, $^2S \rightarrow {}^2P$) haben denselben Bau wie die Hydridbanden[2], nur sind hier die

[1] F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927, gibt für den Fall, daß das Elektron in der Drehmitte ruht, eine entsprechende Gleichung an.

[2] M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927.

Dubletts $P_2 Q_1$ und $Q_2 R_1$ in Übereinstimmung mit (1) nicht mehr aufzulösen. Die Banden liegen ungünstig im Ultraviolett (λ 3000 bis 2000), wo die geschätzte Aufspaltung 0,01 p^* cm^{-1} kaum zu beobachten wäre, die Dubletts lassen sich aber durch die große Intensität dieser Zweige erkennen. In der Tabelle sind hierzu die Daten einiger Bandenspektren

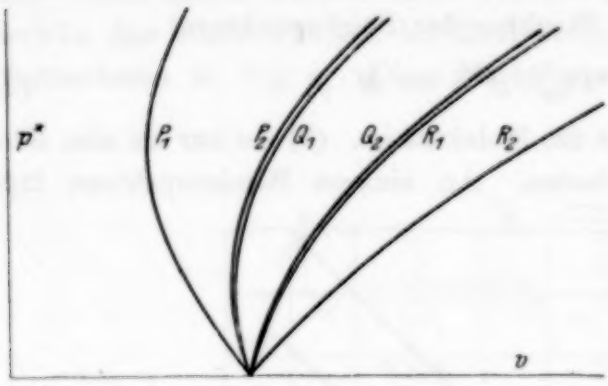


Fig. 1.

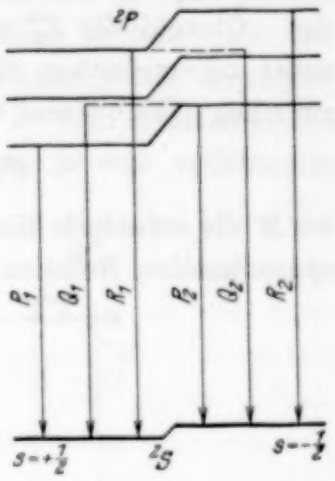


Fig. 2.

von Molekülen gleicher oder annähernd gleicher Kerne gegeben, wir bemerken aber, daß das untersuchte Material dieser Spektren eine endgültige Feststellung ihrer $\Delta^2 S$-Aufspaltungen noch nicht gestattet.

Da die Trägheitsmomente I aus den Bandenspektren sehr genau bestimmt werden[1], enthält (1) nur die unbekannten Größen $\overline{Z^*}$ und $\bar{q}$. Mit Hilfe der Annahme

$$\bar{q} = \frac{a}{\overline{Z^*}}$$

können wir also $\overline{Z^*}$ berechnen. Diese sind in der Tabelle gegeben. In der Fig. 3 sind die $\overline{Z^*}$ mit den wahren Kernladungszahlen Z graphisch zusammengestellt, wobei der Parallelismus mit den Verhältnissen bei den Atomen erhellt. Die $\overline{Z^*}$-Werte der Hydride fallen (ziemlich) genau auf eine Gerade:

$$\overline{Z^*} = \frac{7}{8} Z - 8.$$

Die unsicheren $\overline{Z^*}$-Werte der Moleküle gleicher Kerne liegen etwas höher als diejenigen der Hydride.

---

[1] Die Werte der Trägheitsmomente in der Tabelle sind aus dem Bulletin of the Nat. Research Council, Molecular Spectra in Gases, S. 230—232 entnommen.

Auch von einem zweiten Gesichtspunkt aus ist die Größenordnung der Feinstruktur $\Delta^2 S$ von Interesse. Die Termaufspaltung ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ stellen wir nach Hunds Theorie durch die Aufspaltungsformel:

$$\alpha^2 R \cdot \left(\frac{Z_q^*}{q^3}\right) a^3 i_l \qquad (i_l = 1) \tag{2}$$

dar. Obwohl die Z_q^* und q der ${}^2P$- und ${}^2S$-Terme nicht direkt miteinander zu vergleichen sind, ergibt sich aus (1) und (2) folgende Relation zwischen „Grob"- und „Fein"-Struktur der Bandenspektren:

$$({}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}) : \Delta^2 S = M : \mu, \tag{3}$$

wo M die reduzierte Kernmasse des Moleküls ist. (3) sei nur als eine sehr approximative Relation aufzufassen. An einigen Bandenspektren läßt

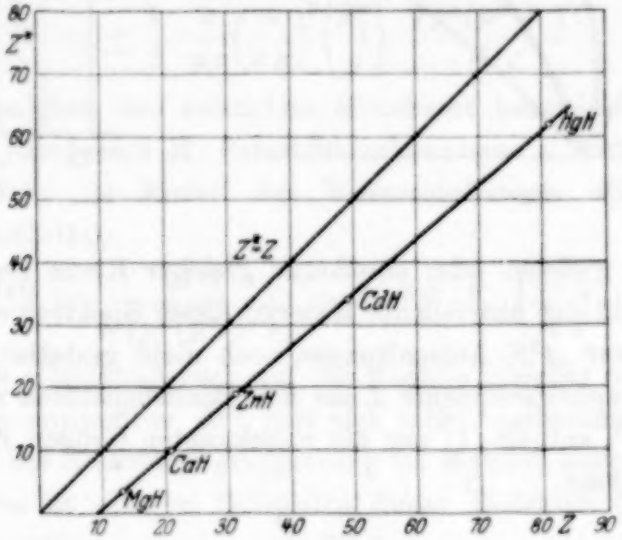


Fig. 3.

sie sich nachprüfen und scheint erstaunlich gut zu halten, was aus den so gefundenen Werten für $\frac{M_H}{\mu}$ (= 1860) in der Tabelle 1 sich ergibt.

§ 2. Es soll zuletzt auf eine Gesetzmäßigkeit bei den Intensitätsverhältnissen in den Banden der Systeme ${}^2P \to {}^2S$ von MgH, CaH, ZnH, CdH, HgH aufmerksam gemacht werden, welche von Interesse sein dürfte, weil man hierdurch den Umwandlungsverlauf zweier scheinbar ganz verschiedener Strukturklassen ineinander verfolgen kann.

Nach dem Schema der HgH-Banden in Fig. 2 zerfallen die die Bandenserien darstellenden Übergänge in zwei Gruppen, wobei die Q-Serien als „Interkombinationen" der Gruppen auftreten. In HgH und CdH treten nun alle sechs Bandenserien beider Systeme (${}^2P_{3/2} \to {}^2S$, ${}^2P_{1/2} \to {}^2S$) mit

etwa gleicher Intensität auf. Bei den Banden von ZnH zeigt sich aber ein ganz deutlicher Intensitätsunterschied der Serien, und zwar so, daß im $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S$-System die Serien $P_2 Q_2 R_2$ gegenüber $P_1 Q_1 R_1$ stark sind (Intensitätsverhältnis etwa 2 : 1), während im $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S$-System dies Verhältnis der Gruppen umgekehrt ist (Intensitätsverhältnis etwa 2 : 3)[1]. Gehen wir jetzt zu den entsprechenden Bandensystemen in den Spektren von CaH (die „A-Gruppe“) und MgH (λ 5211) über, so treten hier nur drei Serien in den Banden beider Systeme auf, und zwar gerade diejenigen, welche den starken Serien bei ZnH entsprechen[2]. Wir erhalten so das Termschema in Fig. 4. Diese Verhältnisse bieten ja eine vollständige

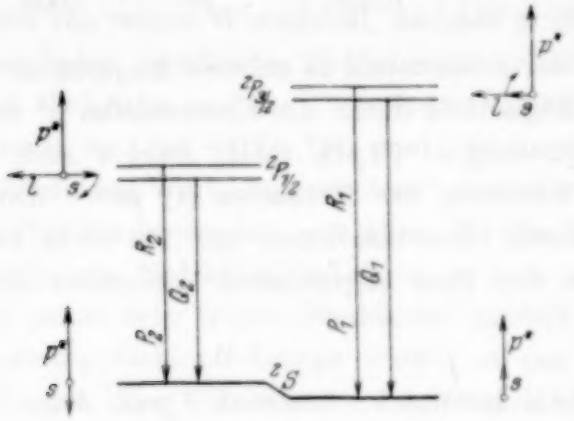


Fig. 4.

Parallele zu den Intensitätsverhältnissen bei den Interkombinationen ($\Delta s = 1$) zwischen Singulett- und Triplettermen in den Linienspektren der Elemente Hg, Zn, Cd—Ca, Mg, Be, He, so daß z. B. den fehlenden Serien $P_1 Q_1 R_1$ in $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S$ und $P_2 Q_2 R_2$ in $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S$ bei MgH das Nichtauftreten von Interkombinationen zwischen Ortho- und Parhelium entspricht[3]. Von Hunds Molekülmodellen aus können wir das auch so verstehen. Als ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem Drehimpuls i_l der Elektronenbahn und s der Elektronenrotation um die Kernverbindung (i) haben wir die Termaufspaltung $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ (Tabelle 1). Es wäre nun zu erwarten, daß sich s bei kleiner Wechselwirkung (sl) mit zunehmender Kernrotation (p^*) schnell in die Richtung der Rotationsachse orientiere, und zwar so, daß ihre Richtungen bei $^2P_{3/2}$ parallel ($p^* + s$) und bei $^2P_{1/2}$ antiparallel ($p^* - s$) werden. Diese Verhältnisse sind in Fig. 4 durch die Pfeile angedeutet. Das Vektorgerüst ähnelt

[1] E. Hulthén, Diss. Lund 1923, S. 29.
[2] Derselbe, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.
[3] R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

Tabelle 1.

Molekül	Elektronenterme	$\Delta^2 S$	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	$\frac{M_H}{\mu}$	$I \cdot 10^{40}$	Z^*
HgH . . .	$^2P \to {}^2S$	2,20	3683	1670	5,143	62
CdH . . .	"	0,68	1001	1470	5,201	34
ZnH . . .	"	0,25	330	1320	4,234	19
CaH . . .	$\left\{ {}^2P \to {}^2S \right\}$ $\left\{ {}^2S \to {}^2S \right\}$	0,044	80	1800	6,546	10
MgH . . .	$^2P \to {}^2S$	0,01	20	2000	4,6	3
AlO . . .	$^2S \to {}^2S$	0,012			43,38	13
NO . . .	$^2S \to {}^2P$	(0,01)	120		11,72	—
N_2^+ . . .	$^2S \to {}^2S$	0,01			14,41	7
CN . . .	$\left\{ {}^2P \to {}^2S \right\}$ $\left\{ {}^2S \to {}^2S \right\}$	0,009	56	2000	14,65	7

hier demjenigen der Alkaliterme in starken Magnetfeldern — in unserem Falle wird das Magnetfeld durch die Kernrotation p^* erzeugt. Im Falle großer Wechselwirkung sl (HgH, CdH) steht s auch bei hoher Kernrotation in der Richtung der Kernachse (i) fest. Korrespondenzmäßig erwarten wir starke Kombinationen für $\Delta s = 0$ und schwache für $\Delta s = \pm 1$, was den oben angegebenen Intensitätsverhältnissen völlig entspricht.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, August 1927.

Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett.

Von **Z. Bay** und **W. Steiner** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1927.)

Es werden zwei mit Wasserstoff gefüllte Entladungsrohre beschrieben, die bei Dauerbelastung bis zu 500 mA das kontinuierliche Wasserstoffspektrum mit großer Intensität liefern und als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett geeignet sind. Die Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums von Druck und Stromstärke wird bestimmt.

Das Spektrum von reinem Wasserstoff, das man in einem mit Wechselstrom betriebenen, innen versilberten Entladungsrohr erhält, besteht nach den Angaben von Gehrcke und Lau[1] zwischen 3300 und 1950 Å nur aus dem Kontinuum und ist völlig frei von irgendwelchen Strukturen. Es stellt somit in diesem Wellenlängengebiet[2] eine sehr geeignete Lichtquelle für Absorptionsversuche dar, vor allem für die Untersuchung von Absorptionsspektren von Molekülen, bei denen es sich um die Erkennung und Bestimmung meist sehr feiner Strukturen handelt. Gegenüber der sonst meist benutzten Gehlhoff-Lampe besitzt es den Vorzug, daß der Intensitätsabfall nach dem Ultraviolett kaum merklich ist. Das von Gehrcke und Lau angegebene Entladungsrohr wurde von dem einen[3] von uns schon zu Absorptionsversuchen benutzt. Seine Intensität war noch relativ gering, so daß lange Belichtungszeiten erforderlich waren. Das machte sich vor allem bei Gitteraufnahmen, die für die Untersuchung von Molekülspektren meist nötig sind, störend bemerkbar. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Lichtintensität des Rohres möglichst zu steigern und durch Untersuchung ihrer Abhängigkeit von Druck und Stromstärke die günstigsten Bedingungen dafür zu finden.

Konstruktion der Entladungsröhren.

Als Hauptgesichtspunkt bei der Konstruktion der Entladungsrohre galt es, die Intensität zu steigern, einerseits durch Erhöhung der Stromdichte und damit der Flächenhelligkeit, andererseits durch die Möglichkeit, die ganze Länge des leuchtenden Rohres auszunutzen („end-on"-Beobachtung).

---

[1] E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

[2] Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum erstreckt sich weit ins Schumanngebiet und ist dort bereits von mehreren Autoren in Verbindung mit Vakuumspektrographen als Lichtquelle benutzt worden. Eine derartige Verwendung gehört nicht zum Gegenstand unserer Arbeit.

[3] K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.

Zur Erreichung einer hohen Stromdichte mußte das Rohr stark belastet werden können. Dieser Forderung genügten die Rohre mit dicht an die Rohrwände anschließenden Aluminiumelektroden von etwa 300 cm² Oberfläche. Die so konstruierten Rohre können mit einer Stromstärke von 500 Milliampere und mehr tagelang dauernd belastet werden. Zur Erhöhung der Stromdichte im leuchtenden Teil des Rohres wurden die Entladungen dort zusammengeschnürt. Das geschah bei den zwei verschiedenen Konstruktionen, die sich nach einigen Vorversuchen als besonders geeignet und zuverlässig erwiesen, auf verschiedene Weise.

I. Entladungsrohr mit Wasserkühlung. Das Entladungsrohr entsprach im Prinzip dem von Gehrcke und Lau konstruierten Rohre. Um eine bei hohen Stromstärken auftretende starke Erhitzung des engen

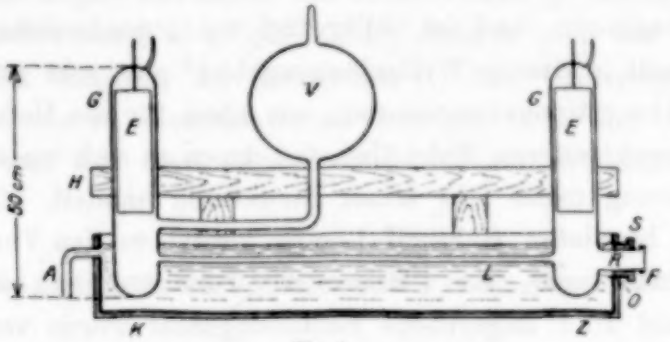


Fig. 1.

Leuchtrohres zu vermeiden, wurde es durch einen Wasserstrom gekühlt. Das Entladungsrohr (vgl. Fig. 1), aus gewöhnlichem Glas gefertigt, besteht aus dem innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohr L von 5 mm lichter Weite, den beiden Elektrodengefäßen G, dem Rohre R, das als Abschluß eine aufgekittete Quarz- oder Flußspatplatte trägt, und der etwa 5 Liter fassenden Vorratskugel V. Der Durchmesser der Elektrodengefäße beträgt etwa 50 mm, der des Rohres R 3 cm, seine Länge 5 cm. Die Elektroden sind Hohlzylinder aus Aluminiumblech, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Ihr Abstand von der Glaswand beträgt höchstens 1 mm. Das Rohr wurde mit Schellen an einer horizontalen Holzleiste H befestigt und in einen mit Zinkblech ausgekleideten Holzkasten K eingeführt, der an seiner Vorderwand eine mit einem kurzen Zinkrohr versehene Öffnung O zur Durchführung des Fensters F besitzt. Die Holzleiste H wurde durch zwei vertikale Holzleisten an der einen Seitenwand des Kastens festgeschraubt, das Rohr R im Zinkrohr des Kastens durch einen Kork S befestigt, der von innen mit Picein aus-

gegossen wurde. Durch den Zufluß Z und den Überlauf A strömte während des Betriebes ständig Wasser. Jedes Elektrodengefäß war in der Nähe der Einschmelzstelle mit einem Zuführungsrohr mit Abschmelzstelle versehen. Tagelange Belastungen von 500 Milliampere sind ohne Schwierigkeit möglich. Eine wesentlich höhere Belastung verlangt eine kleine Abänderung der Rohrkonstruktion in der Weise, daß an die Einschmelzstellen nach oben offene Becher angeschmolzen sind und das Rohr bis zu diesen Bechern im Kühlwasser liegt.

II. Entladungsrohr ohne Wasserkühlung. Ohne Wasserkühlung erwärmt sich der Teil des Rohres, in dem die Entladungen zusammengeschnürt werden, bis zum Schmelzpunkt des Glases. Um hohe Lichtstärke zu erhalten und doch die Wasserkühlung zu vermeiden, wurde das in der Fig. 2 gezeichnete Rohr angewendet. Den mittleren Teil des Rohres bildet ein innen versilbertes Porzellanrohr p, das mit Hilfe von Aluminiumdiaphragmen[1] d in der Mitte des äußeren Glasrohres befestigt ist. Um die Entladungen außerhalb des Porzellanrohres zu beseitigen, wurde der Zwischenraum zwischen Glas und Porzellanrohr mit Glaswolle g ausgestopft. Die dadurch erzeugten Raumladungen verhindern vollkommen die Entladung im Zwischenraum. Das Rohr wurde aus gewöhnlichem Glas hergestellt, aus Röhren von etwa 50 mm Durchmesser. Das Porzellanrohr hatte einen inneren Durchmesser von 8 mm, eine Länge von 56 cm. Die Strahlung kommt aus dem Porzellanrohr längs der Achse durch ein bei a aufgekittetes Quarzfenster heraus. Bei dauernder Belastung mit 500 Milliampere kommt das Porzellanrohr zur Rotglut, während das äußere Glasrohr nur mäßig erwärmt wird.

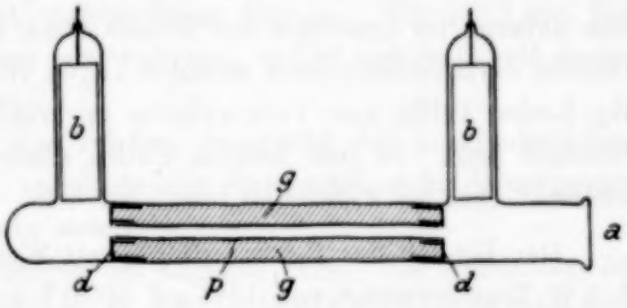


Fig. 2.

Für Dauerbelastungen bis zu 500 Milliampere sind beide Konstruktionen gleich geeignet. Der Vorteil des wassergekühlten Rohres liegt darin, daß man die Quarzabschlußplatte sehr dicht an das Ende des

[1] Diese Art der Konstruktion wurde angeregt durch Versuche von Herrn Dr. Lau an Entladungsrohren mit Aluminiumdiaphragmen. Für die Überlassung seiner bisherigen Ergebnisse und für verschiedene wertvolle Ratschläge sei ihm an dieser Stelle bestens gedankt.

Leuchtrohres heranbringen kann und so das austretende Lichtbündel an einer Stelle entnimmt, wo es noch wenig divergiert, was besonders bei langen Absorptionswegen wichtig ist. Die andere Konstruktion ist dagegen einfacher, erfordert aber wegen der Erwärmung des Rohres ein weiteres Abrücken des aufgekitteten Quarzfensters vom Ende des Leuchtrohres (etwa 15 cm).

Reinigung, Füllung und Betrieb der Rohre. Die Rohre wurden mit Wasserstoff von 1 bis 2 mm Hg-Druck gefüllt und dann abgeschmolzen. Nach vorheriger gründlicher Reinigung sind sie viele hundert Stunden betriebsfähig, ehe eine neue Füllung erforderlich wird. Die Reinigung muß bei höheren Strombelastungen als bei der Betriebsbelastung erfolgen. Am schnellsten läßt sie sich in langsam strömendem Wasserstoff erreichen. Die anfangs im Spektrum des Rohres stark auftretenden CO- und OH-Banden verschwinden nach wenigen Tagen völlig; schwieriger ist es, die Hg-Linien völlig zum Verschwinden zu bringen, selbst bei Kühlung mit flüssiger Luft. In den meisten Fällen dürften sie jedoch kaum stören, vielmehr eher als Eichlinien brauchbar sein.

Der Betrieb der Rohre erfolgte mit Wechselstrom, der durch einen 3-kW-Transformator von 110 auf 5000 Volt transformiert wurde. Die am Rohre liegende Spannung variierte je nach dem Druck zwischen 1500 und 3000 Volt.

Ergebnisse.

Um die günstigsten Bedingungen für den Betrieb der beschriebenen Wasserstoffrohre ausfindig zu machen, haben wir die relative Intensität des kontinuierlichen Spektrums in ihrer Abhängigkeit von Druck und Stromstärke bestimmt.

Das Spektrum des Rohres wurde bei verschiedenen Stromstärken und Drucken mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen (Öffnungsverhältnis 1 : 10) photographiert. Die Platten wurden ausphotometriert[1]. Als Eichskale diente das gleiche Spektrum, dessen Intensität in bekannter Weise mit Hilfe eines rotierenden Sektors geschwächt werden konnte. Die Photometrierungen wurden im Spektralgebiet von 3000 bis 2200 Å mit einem registrierenden Photometer ausgeführt. Als sich hierbei zeigte, daß sich die Intensitäten für alle Wellenlängen innerhalb dieses Spektralbezirks in der gleichen Weise veränderten bei Änderung von Stromstärke

[1] Für die Ausführung der Photometrierungen sind wir Herrn Dr. Spiller zu Dank verpflichtet.

und Druck, haben wir bei späteren Messungen die Intensität nur noch bei einer Wellenlänge nach einer subjektiven Methode ausphotometriert.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Helligkeit der Rohre zu geben, sei bemerkt, daß bei einem Abstand Quarzfenster–Spektrographenspalt von etwa 5 cm bereits in 1 sec bei 300 Milliampere sehr kräftige Spektren erhalten wurden, die das Kontinuum bis in das Gebiet der Gelatineabsorption der Platte lieferten.

Eine Druckmessung im leuchtenden Teil des Rohres konnte nicht vorgenommen werden, unsere Druckangaben beziehen sich daher auf den Wasserstoffdruck in der gesamten Apparatur, unter dem die Rohre abgeschmolzen wurden. Bei Versuchen in langsam strömendem Wasserstoff überzeugten wir uns, daß sich der Druck beim Strömen und beim Absperren der Apparatur nicht wahrnehmbar änderte. Bis zu 1 mm Hg wurden die Drucke mit einem gewöhnlichen, weiter unterhalb mit einem Mc Leod-Manometer gemessen.

Ein Druckeinfluß auf die relative Intensität des kontinuierlichen Spektrums machte sich bei verschiedenen Stromstärken im Druckgebiet von 0,6 bis 2,8 mm Hg wenig bemerkbar.

Der Einfluß der Stromstärke ist dagegen groß. Sie wurde von 50 bis 500 Milliampere verändert, und es ergab sich, daß die relative Intensität linear mit der Stromstärke ansteigt. Als Beispiel seien die folgenden Messungen bei verschiedenen Drucken angegeben (vgl. Tabelle 1 bis 3). Die Photometrierungen erfolgten bei der Wellenlänge 2550 Å.

Tabelle 1.
Druck 2,9 mm.

Stromstärke	Intensität
500	1,00
400	0,81
300	0,62
200	0,37
100	0,17
50	0,10

Tabelle 2.
Druck 1,5 mm.

Stromstärke	Intensität
500	1,00
400	0,82
300	0,58
200	0,39
100	0,19
50	0,09

Tabelle 3.
Druck 0,3 mm.

Stromstärke	Intensität
500	1,00
400	0,82
300	0,58
200	0,38
100	0,19
50	0,10

Die bereits oben erwähnte Tatsache, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum sich im Spektralgebiet von 3000 bis 2200 Å bei Änderung der Stromstärke von 50 bis 500 Milliampere ganz gleichmäßig verschiebt, scheint uns die Auffassung von Oldenberg[1] zu bestätigen, daß das Spektrum zum mindesten in diesem Gebiet einheitlicher Natur ist. Die Stromabhängigkeit ist aus den Photometerkurven (Fig. 3) zu ersehen

[1] O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **41**, 1, 1927.

die von etwa 2660 Å bis weit in das Gebiet der Gelatineabsorption der Platte (etwa 2100 Å) reichen.

Wie die angegebenen Messungen zeigen, wird bei den beschriebenen Entladungsrohren, die eine Dauerbelastung von 500 Milliampere aushalten, die Intensität des kontinuierlichen Spektrums wesentlich gesteigert gegenüber den alten Rohren, die bei höchstens 80 Milliampere brannten. Der lineare Anstieg der Intensität mit der Stromstärke läßt noch eine weitere Steigerung zu. Da das Rohr leicht zu handhaben und betriebssicher ist

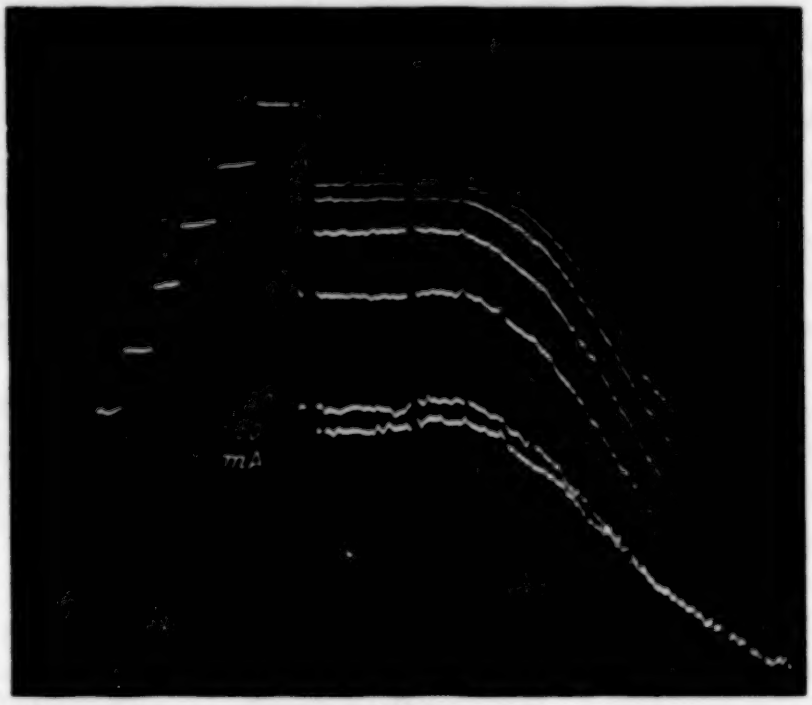


Fig. 3.

und sehr gleichmäßig und konstant brennt, dürfte es für alle Absorptionsversuche im Wellenlängengebiet von 3300 Å abwärts sehr geeignet sein und einen bequemen Ersatz für den Unterwasserfunken bieten. Besonders bewähren dürfte es sich für die Aufnahme von Absorptionsspektren am großen Rowland-Gitter.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei gedankt für die Unterstützung, die dem einen von uns die Ausführung der Arbeit ermöglichte. Der andere dankt dem Ungarischen Staate, daß er die Mittel für den Aufenthalt in Deutschland zur Verfügung stellte.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin, August 1927.

Über Szintillationsspektren.

Von **Walther Kutzner** in Berlin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1927.)

Es wird auf Grund unterschiedlichen Verhaltens in der Farbe und in der Art des Nachleuchtens die Ansicht vertreten, daß die durch α-Strahlen an Zinksulfiden hervorgerufenen Szintillationen nicht ohne weiteres auf Tribolumineszenz zurückgeführt werden können. Ferner wurden die Reproduktionen der Spektren des Szintillationsleuchtens und die der Lichtphosphoreszenz gegeben. Diese zeigen bedeutende Unterschiede in der spektralen Lichtverteilung. Ob die Lage der Banden des Szintillationsleuchtens mit Lichtphosphoreszenzbanden identisch ist läßt sich wegen der nicht genau bekannten Zusammensetzung der untersuchten Zinksulfide nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Nach Ansicht des Verfassers dürfte dieses aber nicht zutreffen.

Im allgemeinen ist die Ansicht vertreten, daß die durch α-Strahlen hervorgerufenen Szintillationen zurückzuführen seien auf Tribolumineszenz[1]. Bei der Betrachtung eines käuflichen Zinksulfids, das nach Angaben der Fabrik[2] einen Zusatz von Uran enthalten soll, zeigte sich nun, daß dieses sehr schön gelbrot tribolumineszierte, während die Szintillationen, die das Präparat unter der Einwirkung von α-Strahlen gab, dagegen ausgesprochen blau waren. Auch zeigte sich an diesem Präparat ein Unterschied in der Art des Nachleuchtens. Entfernte man das erregende α-strahlende Präparat (zur Verwendung gelangte Polonium, das frei von Ra D und Ra E war), auch wenn es tagelang vor dem ZnS Ur-Präparat gestanden hatte, so zeigte diese Stelle ein nur nach Sekunden zählendes grünliches Nachleuchten. Erregte man aber dasselbe ZnS Ur durch Streichen mit einem Metallstift zu der erwähnten Tribolumineszenz, so zeigte sich schon nach verhältnismäßig sehr kurzer Zeit, daß die an den Stellen noch unzerstört gebliebenen Kristalle dann relativ lange, je nach der Dauer der Erregung, in dem gelbgrünlichem Lichte, das das Präparat bei Erregung zur Phosphoreszenz mittels Licht aussendet, nachleuchten. Bei dem erwähnten ZnS Ur genügte schon eine Erregungsdauer von 5 Minuten, um das Präparat zu einem Nachleuchten von nahezu $^1/_2$ Stunde zu bringen. Es muß also bei der Tribolumineszenz neben dem sichtbaren gelbroten Lichte mindestens eine so kurze Wellenlänge emittiert werden,

[1] Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) XXIV, S. 144, 1927.

[2] Die Präparate wurden von der Chininfabrik Buchler & Co., Braunschweig, bezogen.

die imstande ist, diese gelbgrünliche Phosphoreszenz des ZnSUr zu erregen. Nach Angaben der Literatur müßte diese etwa bei 335 bis 380 mμ liegen[1]. Leider kann ich bis jetzt hierüber noch keine näheren quantitativen und qualitativen Angaben machen, da es mir noch nicht gelungen ist, das Spektrum der Tribolumineszenzen zu photographieren. Ähnlich verhielten sich auch drei weitere, von derselben Fabrik bezogene Zinksulfide, von denen zwei Zusätze von Cu und das dritte einen Zusatz von Bi enthalten soll. In der folgenden Tabelle ist die Farbe des Lichtes, wie sie subjektiv bei den drei Erregungsarten erscheint, zusammengestellt.

Präparat	Farbe des Leuchtens bei Erregung durch		
	Licht	Strahlen	Triboluminiszenz
ZnSCu	gelbrot	grüngelb	grünrot
ZnSCu	grün	grün	grünrot
ZnSBi	gelbgrün	grünblau	gelbrot
ZnSUr	gelbgrün	blau	gelbrot

Es dürfte wohl schon aus diesen Angaben der Schluß berechtigt sein, daß die Szintillationen nicht ohne weiteres auf Tribolumineszenz zurückgeführt werden können. Der charakteristischste Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungen ist neben der Farbe das verschiedene Verhalten bezüglich des Nachleuchtens. Darauf, daß Szintillation und Tribolumineszenz nicht ohne weiteres aufeinander zurückgeführt werden können, haben übrigens auf Grund anderer Erscheinungen schon Rutherford und Aschkinass[2] hingewiesen. Diese Autoren kamen damals zu dem Schlusse, daß die Szintillationen wahrscheinlich mit einem Ionisationseffekt in den betreffenden empfindlichen Substanzen im Zusammenhang stehen.

In diesem Zusammenhang möchte ich darauf hinweisen, daß es Substanzen gibt, die sehr prächtig tribolumineszieren, bei denen aber bei Bestrahlung mit α-Strahlen die Erscheinung der Szintillation (jedenfalls im optisch sichtbaren Bereich) nicht zu konstatieren ist, wie z. B. das Uranylnitrat.

Ich habe nun die Spektren von den erwähnten vier käuflichen phosphoreszierenden und szintillierenden Zinksulfiden photographiert. Auch hier zeigt sich ein Unterschied in der spektralen Lichtverteilung. Die

[1] R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 213, 1921.
[2] E. Rutherford und E. Aschkinass, Radioaktivität, S. 564. Berlin 1907.

Aufnahmen sind bei Zimmertemperatur gemacht. Die Anordnung war folgende. Vor dem Spalte eines lichtstarken Glasspektrographen großer Dispersion[1] (Spaltbreite $^1/_4$ mm) drehte sich exzentrisch eine Glasscheibe von 10 cm Durchmesser, auf deren Rand das betreffende Zinksulfid mittels verdünntem Kanadabalsam aufgetragen war. An einer um 120° von dem Spalte entfernten Stelle wurde das Zinksulfid dauernd mit Licht zur Phosphoreszenz erregt. Die Scheibe drehte sich mit einer Tourenzahl von etwa 15 pro Sek., so daß also die erregten Stellen nach etwa $^1/_{50}$ Sek. vor dem Spalte des Spektrographen sich befanden. Die Erregung durch Licht geschah durch ein innen schwarz mattiertes Rohr von etwa 10 cm Länge, das so nahe an die Scheibe herangeführt war, daß nur die gerade der Öffnung dieses Rohres gegenüber liegende Stelle der rotierenden Scheibe Licht erhalten konnte. Als erregende Lichtquelle wurde eine kleine Glühbirne benutzt, deren Faden ein kontinuierliches Spektrum bis etwas unterhalb 300 mμ aussandte. Zur Erregung mittels α-Strahlen war dem Spalte des Spektrographen gegenüber ein zweiter Rohrstutzen angebracht, in den das Präparat eingeschoben werden konnte. Die rotierende Scheibe befand sich in einem lichtdichten, innen schwarzmattierten Metallkasten, der direkt auf das Spaltrohr aufgesetzt war. Der jeweils nicht gebrauchte Rohrstutzen war lichtdicht verschlossen.

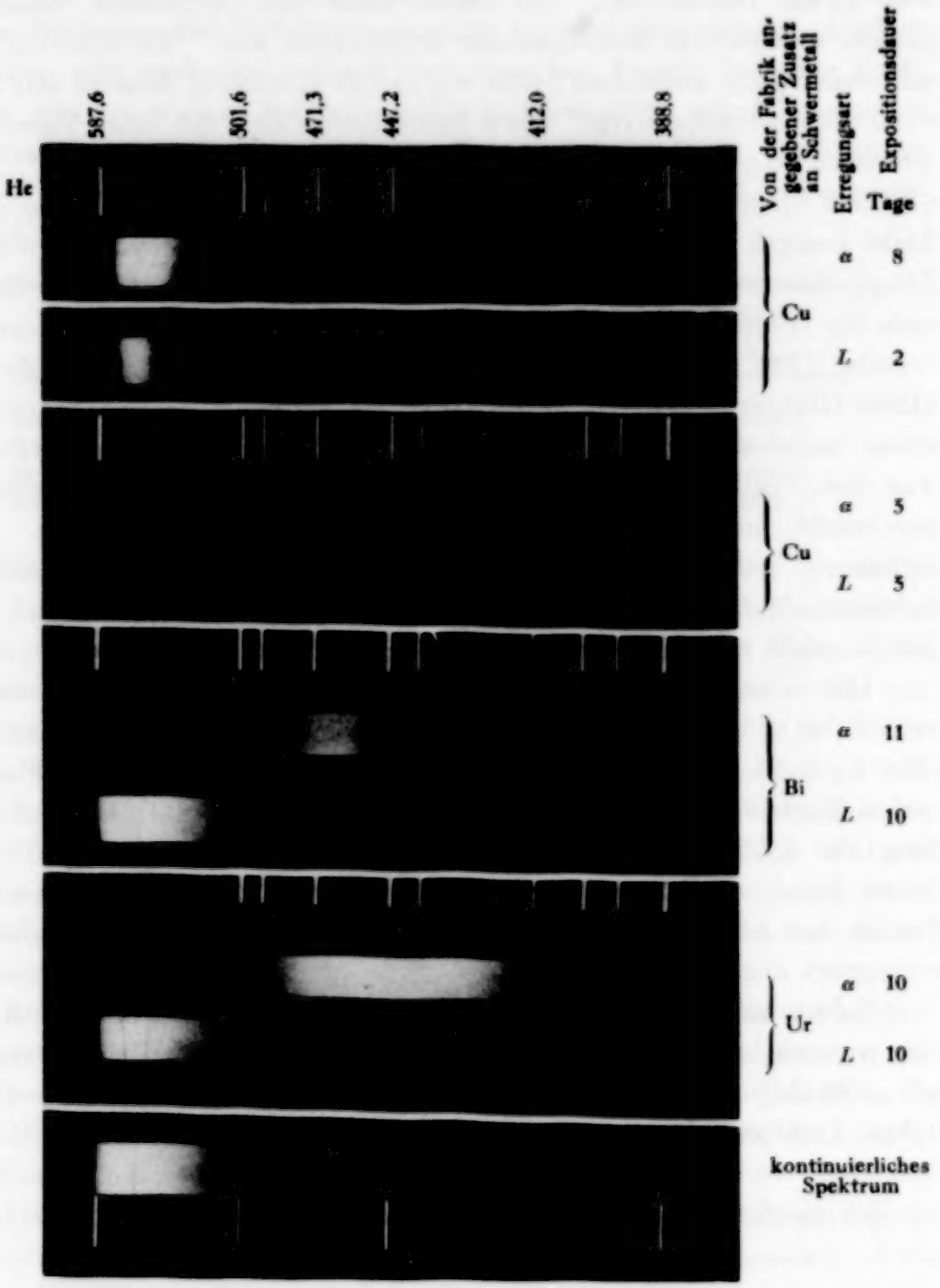
Die so erhaltenen Spektren, zu deren Aufnahmen Expositionsdauern von 2 bis 25 Tage erforderlich waren, sind in den Reproduktionen (Fig. 1 bis 3) wiedergegeben[2]. Zu den Aufnahmen wurden die Plattensorten Hauff-Flavin und Agfa-Panchromatisch verwandt. Die Entwicklung der Platten geschah stets mit Rodinal und in derselben Weise. Neben jedem Spektrum ist die Expositionszeit, der nach Angaben der Fabrik zur Aktivierung verwandte Zusatz an Schwermetall und die Erregungsart angegeben.

Sofort fällt bei der Betrachtung der Spektren auf, daß bei sämtlichen vier untersuchten Zinksulfiden das ausgesandte Licht bei der Erregung mit α-Strahlen (Szintillationsleuchten) spektral gegenüber der gewöhnlichen Lichtphosphoreszenz stark nach dem kurzwelligeren Ende des Spektrums verschoben ist. Besonders kraß zeigen dies die Aufnahmen mit der panchromatischen Platte, die bei allen vier untersuchten Zink-

[1] Dieser Spektrograph, wie auch der weiter unten erwähnte Quarzspektrograph stammt von der Firma C. Leiss, Berlin-Steglitz.

[2] Anm. bei der Korrektur. Bei den teils nur sehr geringen Intensitätsunterschieden kommen bei den Reproduktionen in den einzelnen Spektren Feinheiten in der Verteilung leider nicht zur Geltung.

sulfiden bei der Erregung mit Licht sich bis ins rote Ende des Spektrums erstrecken, während bei dem Szintillationsleuchten davon keine Spur zu erkennen ist. Eine kurzwelligere ultraviolette Strahlung ist in dem

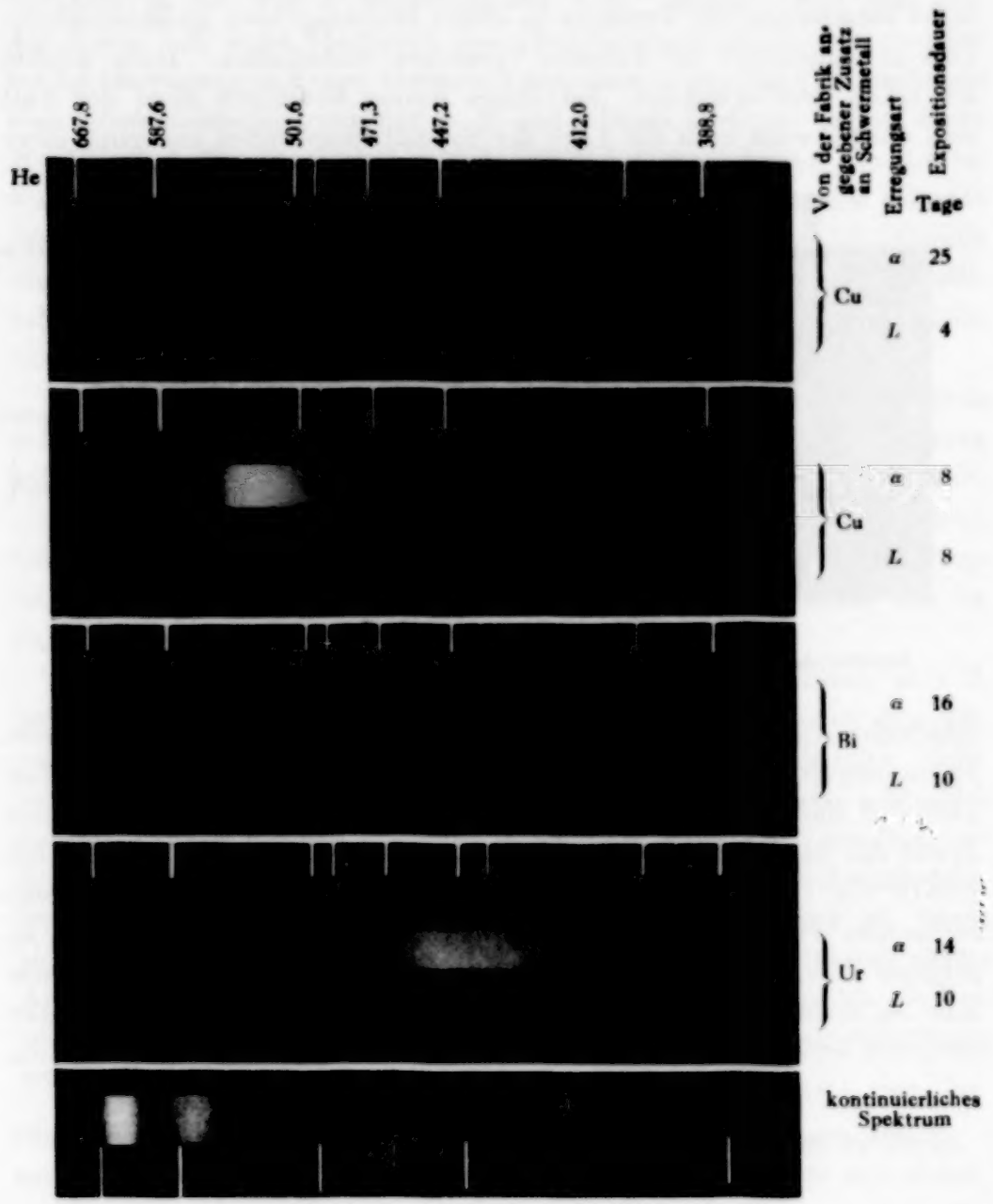


Plattensorte: Hauff-Flavin.
Bei der Erregungsart bedeuten: α das Szintillationsleuchten, L die Lichtphosphoreszenz.

Fig. 1.

Szintillationsleuchten nicht enthalten, wie Aufnahmen mittels eines Quarzspektrographen, wobei das Zinksulfid auf einer Quarzplatte aufgetragen war, zeigten.

Auffallend große Ähnlichkeit zeigen die Lichtphosphoreszenzspektren. Es dürfte dies wohl zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß sämtliche

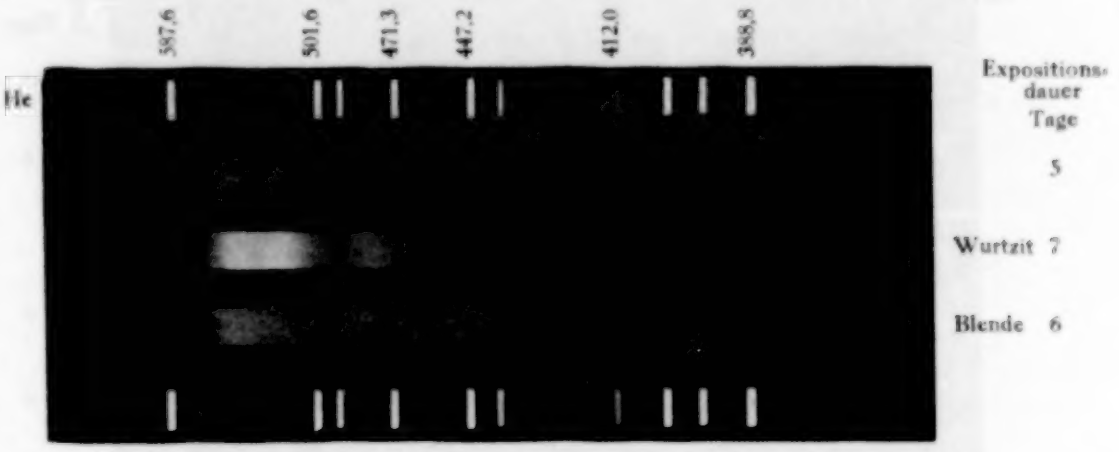


Plattensorte: Agfa-Panchromatisch.
Bei der Erregungsart bedeuten: α das Szintillationsleuchten, L die Lichtphosphoreszenz.

Fig. 2.

verwendeten Präparate neben dem von der Fabrik angegebenen Zusatz an Schwermetall auch noch Cu enthalten werden.

Ob die Banden, die unter der Einwirkung der α-Strahlen in dem Szintillationsleuchten emittiert werden, mit Banden, die die betreffenden Zinksulfide bei Lichterregung unter besonderen Temperaturbedingungen auszusenden fähig sind, identisch sind, läßt sich zurzeit mit Bestimmtheit nicht entscheiden, da Versuche in dieser Richtung noch nicht vorliegen. Dies zu entscheiden ist weiteren Versuchen vorbehalten. Doch möchte ich schon jetzt erwähnen, daß dieses meines Erachtens nicht der Fall sein dürfte, wenn auch die Lage der Szintillationsbanden bezüglich ihrer



Plattensorte: Hauff-Flavin.
Szintillationsleuchten reiner ZnSCu-Präparate (hergestellt von Prof. Dr. Tiede).
Fig. 3.

spektralen Ausdehnung der der Lichtphosphoreszenzbanden ähnlich sein dürfte, soweit die hier vorliegenden Aufnahmen aus Vergleichen aus der Literatur einen Rückschluß zulassen, und soweit man überhaupt bei der Breite der Banden an eine Identifizierung denken kann. So z. B. ist bei ZnSUr von Tomaschek eine blaue Bande (genaue Lage nicht angegeben) beobachtet worden, die nach Belichtung bei -180^{0} zuerst und nur in geringer Intensität auftritt. Bei Erregung mit α-Strahlen haben wir aber bei einem derartigen Präparat selbst bei Zimmertemperatur eine sehr intensive blaue Bande von etwa 500 bis 400 mμ, mit einem Maximum bei etwa 450 mμ.

Bei dem ZnSBi könnte eventuell die unter α-Strahlen ausgesandte Bande von etwa 500 bis 410 mμ, mit einem Maximum bei etwa 465 mμ identisch sein mit der α-Bande, die Tomaschek an einem derartigen Zinksulfidphosphor bei Lichterregung in einem Temperaturbereich von -40^{0} abwärts (Maximum bei 455 mμ) festgestellt hat.

Bei den ZnSCu erstreckt sich die Szintillationsbande von der Wellenlänge 580 mμ bis herab zu 400 mμ, Maximum bei etwa 560 mμ, wie sowohl die Aufnahmen der Fig. 1 und 2, wie auch die Aufnahmen der Szintillationsspektren an drei reinen ZnSCu-Phosphoren, die ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. Tiede verdanke, und deren Spektren in der Fig. 3 wiedergegeben sind, zeigen. Hier läßt sich nur sagen, daß, wenn überhaupt eine Identifizierung mit Emissionsbanden bei Lichterregung in Frage kommen kann, dann in der Szintillationsbande eine Übereinanderlagerung der α-, β- und γ-Bande vorliegen müßte, deren Maxima nach Tomaschek bei 520, 437 und 570 mμ liegen. In diesem Falle wäre es dann aber nicht zu verstehen, daß die rotgelbe δ-Bande des ZnSCu nicht auch in den Szintillationsspektren vertreten ist. Gerade diese rotgelben Banden fehlen, wie schon oben erwähnt, in den Szintillationsspektren vollkommen, abgesehen von dem ersten ZnSCu, das hiervon eine schwache Andeutung zeigt.

Ferner sei auch darauf hingewiesen, daß sich bei der Erregung durch α-Strahlen ein deutlicher Unterschied in der spektralen Lichtverteilung zeigt, je nachdem, ob das ZnSCu in hexagonaler Kristallform (Wurtzit) oder in regulärer (Blende) vorliegt (s. Fig. 3). Während das Minimum bei etwa 500 mμ, das beide Spektren zeigen, durch die Platte bedingt ist, zeigt der Wurtzit auch bei etwa 465 mμ ein Minimum, das im Szintillationsspektrum der Blende fehlt.

Nähere Angaben über diese letzten Fragen sowie darüber, ob z. B. bei dem Szintillationsleuchten eine Beziehung besteht zwischen dem dem reinen Zinksulfid zugesetzten Schwermetall und der spektralen Lichtverteilung, ob die Geschwindigkeit der zur Erregung benutzten α-Strahlen auf diese einen Einfluß hat, oder in welchem Maße die Herstellungsart des ZnS-Phosphors bezüglich der Menge des zugesetzten Schwermetalls, des Schmelzzusatzes oder der Glühtemperatur von Bedeutung ist, lassen sich gegenwärtig nicht machen. Da über diese letzteren Faktoren nähere Angaben von der Fabrik nicht erhalten werden konnten, sollen die Versuche an in jeder Beziehung reproduzierbaren, in ihrer Zusammensetzung einwandfrei bekannten Präparaten fortgesetzt werden.

Institut für Physik an der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.

Serien im ersten Funkenspektrum des Zinns (Sn II).

Von **A. L. Narayan** und **K. R. Rao** in Vizianagrum, Indien.

(Eingegangen am 4. Juli 1927.)

Als Fortsetzung früherer Arbeiten aus unserem Institut des einen von uns wird das erste Funkenspektrum des Zinns untersucht, und auf Grund einer sehr sorgfältigen Ausmessung des Spektrums unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen konnten viele der leicht anregbaren Linien des Metalls in ein Dublettsystem geordnet werden. Es zeigt sich, daß das Spektrum denen des C II, Si II und Pb II stark ähnelt, und daß es mit den Forderungen der Hundschen Theorie vollkommen übereinstimmt. Als größter Term hat sich ein $^2P_1$-Term von 117 678,8 cm^{-1} ergeben, woraus sich das zweite Ionisierungspotential des Zinns zu 14,53 Volt berechnet. Im Verlaufe der Untersuchung wurden verschiedene neue Linien des Zinns beobachtet, deren Wellenlängen mit einem Konkavgitter genau ausgemessen wurden.

In einer früheren Arbeit[1] hat der eine von uns eine Anzahl von Tripletts angegeben, die er für die Hauptglieder des für das doppelt ionisierte Zinn charakteristischen Triplettsystems hielt. Außerdem wurde eine Reihe von sehr starken Dubletts, die zum Spektrum des dreifach ionisierten Zinns (Sn IV) gehören, entdeckt, worüber eine Arbeit berichtet, die kürzlich der Physical Society in London eingereicht worden ist[2]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse anderer Gruppen leicht anregbarer Linien des Zinns, die dem einfach ionisierten Atom zugeschrieben werden; sie ist das Ergebnis einer Untersuchung des Zinnspektrums unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und der genauen Ausmessung dieser Linien mit einem Konkavgitter. Im Laufe der Untersuchung fanden sich mehrere neue Linien, deren ausführliches Verzeichnis gesondert erscheinen soll.

Nach der Stellung des Zinns im periodischen System der Elemente muß man erwarten, daß sein erstes Funkenspektrum aus Dublett- und Quartettermen besteht, und daß der Bau des Spektrums in den allgemeinen Zügen den ersten Funkenspektren der Elemente C, Si, Ge oder Pb, die zur gleichen chemischen Gruppe gehören, ähnelt. Diese letzteren sind mit Ausnahme des Ge II schon ziemlich vollständig analysiert worden[3], und in allen Fällen war der tiefste Term ein ^2P-Term, während sich

---

[1] K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. **39**, 161, 1927.

[2] Sie wird im nächsten Heft der Proc. Phys. Soc. London erscheinen.

[3] A. Fowler, (C II), Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 299, 1924. I. S. Bowen, (C II), Phys. Rev. **29**, 233, 1927. A. Fowler, (Si II), Phil. Trans. (A) **225**, 1—48, 1925. P. K. Kichlu, (Si II), im Erscheinen begriffen. H. Gieseler, (Pb II), ZS. f. Phys. **42**, 265, April 1927.

außerdem als charakteristisch ein ^2S-, ^2D-, ^2F- ... Term und ihre höheren Rydbergfolgen erwiesen. Ferner müssen wir auf den interessanten Umstand hinweisen, daß die Analyse dieser Spektren einen wichtigen Term ergab, der ursprünglich von Fowler mit „x“ bezeichnet wurde (beim C II und Si II). Beim C II ist es ein S-Typ und beim Si II ein D-Typ. Solche Terme ($p\,^2D$) haben sich auch für das Spektrum des Pb II als charakteristisch erwiesen.

Nach der erfolgreichen, auf Grund der von Russell und Saunders[1] aus dem Calciumspektrum gezogenen Schlüsse, von Pauli, Heisenberg und Hund[2] entwickelten Theorie der Spektren lassen sich die charakteristischen Terme für jede gegebene Elektronenkonfiguration mit Sicherheit angeben, und wir werden sehen, daß die Analysenergebnisse dieser Funkenspektren mit den Vorhersagen aufs glänzendste übereinstimmen.

Das Strukturdiagramm des einfach ionisierten Zinns sieht folgendermaßen aus:

K 2							
L_1 2	L_2 6						
M_1 2	M_2 6	M_3 10					
	N_1 2	N_2 6	N_3 10	N_4			
		O_1 2	O_2 1	O_3	O_4		
			P_1	P_2	P_3		
				Q_1			

Wollen wir die spektroskopischen Terme der in Frage stehenden Elemente diskutieren, so müssen wir diese Elektronenverteilung mit drei äußeren Elektronen zugrunde legen.

1. Da bei Atomen dieser Art im Normalzustande nur ein Elektron in einer „unvollständigen“ Schale ist, während alle übrigen darunterliegenden Schalen vollständig und daher spektral ohne Einfluß sind, bestimmen die Übergänge dieses Elektrons die hauptsächlichen tiefliegenden Terme des Emissionsspektrums. Da jedes Elektron fest verbunden mit sich einen Dublettcharakter mit sich bringen soll, so besteht das Spektrum aus ^2P-, ^2S-, ^2D-, ^2F- ... Termen und ihren höheren Rydbergfolgen.

Wenn nun weiter eines der beiden „s“-Elektronen oder beide angeregt werden, entstehen neue Termgruppen, die ebenfalls für das Spektrum charakteristisch sein müssen.

---

[1] H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

[2] F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925 und **34**, 296, 1925.

2. Die Konfiguration s^1p^2 (ein s-Elektron und zwei p-Elektronen) liefert $^4\bar{P}$, $a\,^2D$, ^2P und $a\,^2S$. Der Übergang von diesem Zustande zum s^2p^1-Zustande ist möglich, und daher sind die P-Terme überstrichen, damit sie mit dem ^2P-Term des s^2p^1-Zustandes stark kombinieren können. Es ist daher klar, daß, wie Bowen[1] gezeigt hat, im C II-Spektrum der Dublett-x-Term, der mit dem fundamentalen ^2P-Term starke Kombinationslinien liefert, mit diesem a^2S-Term identifiziert werden muß. Das Vorhandensein der übrigen Terme $^4\bar{P}$, $^2\bar{P}$ und $a\,^2D$ ist auch bei Bowen angedeutet. Ähnlich muß beim Si II der „x"-Term mit dem $a\,^2D$-Term dieses Zustandes identifiziert werden, während $^2P\,^4\bar{P}$-Kombinationen von Saha[2] entdeckt worden sind.

Andere Konfigurationen sind:

3. s^1p^1, s^1 → wobei das letzte Elektron in einer „s"-Bahn von höherer Gesamtquantenzahl ist. Das gibt $a\,^2P\,^4P$ und $b\,^2P$.

4. p^3 → alle drei Elektronen befinden sich auf einer „p"-Bahn. Die Terme sind $^4\bar{S}$, $c\,^2P$ und $b\,^2\bar{P}$.

Dies sind höhere Spektralterme, die zu Kombinationslinien weit im ultravioletten Gebiet Anlaß geben. Von ihnen ist das $^4\bar{P}\,^4\bar{S}$-Kombinationstriplett beim C II entdeckt worden.

Die Analyse des Funkenspektrums des Zinns ergab das Vorhandensein aller regulären Dubletterme und des $a\,^2D$-Terms und wahrscheinlich auch des $^2\bar{P}$-Terms der s^1p^2-Konfiguration, so daß die Analyse Ergebnisse liefert, die mit der Hundschen Theorie in völliger Übereinstimmung stehen.

Beobachtete Daten. Verschiedene der jetzt eingeordneten Linien sind schon früher verzeichnet worden, da sie sich außerordentlich leicht unter gewöhnlichen Funkenbedingungen anregen lassen. Aber viele schwache Linien, die höhere Serienglieder bilden, oder Begleiter der Hauptpaare sind neu beobachtet worden, und gerade sie verhalfen zur Entdeckung konstanter Frequenzdifferenzen und zur Aufdeckung des Seriensystems.

Die vorhandenen Daten stammen von Exner und Haschek, Hemsalech, Eder und Valenta und sind bei Kayser zusammengestellt[3]. Hartley und Adeney haben verschiedene schwache Linien angegeben, aber ihre Messungen scheinen für den vorliegenden Zweck nicht genau genug zu sein.

---

[1] I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 233, 1927.
[2] M. N. Saha, Nature **118**, 695, 1926.
[3] H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V.

Arnolds[1] hat das Bogen- und Funkenspektrum des Zinns genau von λ 6844 bis 2070 gemessen.

Außer diesen Beobachtungen, die das gewöhnliche Gebiet bis zu λ 2040 umfassen, sind die Zinnfunkenlinien, die im Zusammenhang mit dem Serienspektrum des Sn II von wesentlichstem Interesse sind, von McLennan, Young und Ireton[2] und auch von Ainslie und Fuller[3] gemessen worden, die als Quelle einen „Vakuumbogen" benutzten. Bei höherer Anregung ist das Funkenspektrum in diesem Gebiete von Bloch[4], Lang[5] und Carroll[6] untersucht, und die Beobachtungsdaten sind von Lang zusammengestellt worden.

Um über Art und Verhalten der verschiedenen Linien Auskunft zu erhalten und um die Verteilung der Linien auf die verschiedenen Ionisationszustände zu ermöglichen, haben die Verfasser eine Reihe von Spektralaufnahmen des Zinnfunkenspektrums unter verschiedenen Bedingungen und Anregungsgraden aufgenommen. Als Lichtquelle diente der gewöhnliche und der kondensierte Funke in Luft, im Vakuum und in einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Drucken, sowie der Vakuumbogen. Die Linien der höheren Ionisationszustände des Sn III und Sn IV wurden dadurch ausgeschieden, daß in den Sekundärkreis eine große variable Selbstinduktion eingeführt und die Kondensatorkapazität verringert wurde. Die Linien des Sn III und Sn IV sind im kondensierten Funken in Wasserstoff bei niederen Drucken stark entwickelt; sie sind schon früher ausgemessen und viele von ihnen auch eingeordnet worden. Dagegen waren die Linien des Sn II unter diesen Bedingungen diffus; für sie fand sich als beste Erregungsquelle der Vakuumbogen zwischen Elektroden aus reinem Zinn. Hier werden die Linien scharf und können genau ausgemessen werden.

Die zu dieser Untersuchung benutzten Instrumente waren zu den vorläufigen Beobachtungen ein Hilgerscher Spektrograph mit konstanter Ablenkung, ein ebenes Beugungsgitter und ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph. Dagegen wurden die Linien endgültig in der ersten oder zweiten Ordnung mit einem Konkavgitter von 5 Fuß Radius mit einer Dispersion von ungefähr 5,6 Å.-E. pro Millimeter in der zweiten

[1] R. Arnolds, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 321, 1914.

[2] J. C. McLennan, J. F. T. Young und H. J. C. Ireton, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 95, 1920.

[3] D. S. Ainslie und D. S. Fuller, ebenda **95**, 316, 1919.

[4] E. Bloch und L. Bloch, C. R. **177**, 1025, 1923 und **171**, 709, 1920.

[5] R. J. Lang, Phil. Trans. (A) **224**, 371, 1924.

[6] J. A. Carroll, ebenda **225**, 357, 1926.

Ordnung vermessen. Unterhalb λ 2600 wurden die Messungen durch solche an Platten geprüft, die mit dem Quarzinstrument aufgenommen waren; dies gibt bei λ 2400 eine Dispersion von ungefähr 7 Å.-E. Die Platten wurden vorsichtig mit einem Komparator der Cambridge Scientific Instrument Co. ausgemessen, der auf 0,01 mm genau abliest, und in jedem Falle wurde das Mittel einer großen Zahl von Beobachtungen genommen. Zur Berechnung der Wellenlängen aus den Quarzspektrogrammen wurde die einfache Hartmannsche Dispersionsformel benutzt.

Eine wertvolle Untersuchung über die Einordnung der Funkenlinien des Zinns ist von Kimura und Nakamura[1] ausgeführt worden, die das Kathodenspektrum des Zinns bei verschiedenen Anregungsgraden studiert haben. Es möge darauf hingewiesen werden, daß ihre Zuordnung der Funkenlinien zu den verschiedenen Zuständen Sn II, Sn III und Sn IV völlig mit der von den Verfassern versuchten Analyse dieser Spektren übereinstimmt; mit Ausnahme zweier Linien (λ 2368 und 2210) haben alle von ihnen dem Sn II zuerkannten Linien (neben vielen anderen, die sie nicht angeben) in der vorliegenden Einordnung Platz gefunden.

Benennung und Numerierung der Terme. Da die Benennung und Zählung der spektroskopischen Terme bei den verschiedenen Forschern verschieden ist, muß zunächst erklärt werden, welche Bezeichnung in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Im wesentlichen wurde die verallgemeinerte Bezeichnungsweise von Landé verwendet, die von Russell und Saunders sowie von A. Fowler und anderen übernommen ist. Die azimutale Quantenzahl wird ausreichend durch die Termbezeichnungen S, P, D... selbst dargestellt. Der untere Index gibt die innere Quantenzahl und der obere die Vielfachheit des Terms.

Der tiefste Term jeder Art hat die Nummer 1, der nächst tiefte 2 usw., wenn es sich um eine Rydbergfolge handelt. Andere Terme derselben Art, die aber zu anderen Elektronenkonfigurationen gehören, werden durch den Gebrauch der Buchstaben a, b, c usw. unterschieden.

Diese Bezeichnung und Zählung ist dieselbe, wie sie von dem einen von uns bei der Beschreibung der Serien des Sn IV verwendet wurde.

Feststellung der Serien. Die Linien im Bogenspektrum des Zinns, die am leichtesten in Emission und Absorption erscheinen, sind in ein $^3P\,^3\overline{P}$-Multiplett eingeordnet worden, und es hat sich gezeigt, daß sie durch den Übergang des „Serienelektrons“ vom P_1- zum O_2-Niveau entstehen.

[1] M. Kimura und G. Nakamura, Phys. Inst. Kyōto Imp. Univ. **3**, 30, 1924, Nr. 1—3 und 196, Nr. 7—10. G. Nakamura, Jap. Journ. Phys. **3**, 217, 1924, Nr. 7—10.

Die Elektronenverteilung $2\,O_1$, $1\,O_2$, $1\,P_1$ gibt den $^3\overline{P}$-Term des Bogenspektrums, und die höheren Rydbergglieder dieses Terms ergeben sich durch den Übergang des letzten P_1-Elektrons nach Q_1, R_1 usw. Wird dies Elektron vollständig entfernt, so bleibt das einfach geladene Sn-Ion das durch den tiefsten ^2P-Term des ersten Funkenspektrums charakterisiert wird. Aus den Hundschen Beobachtungen geht klar hervor, daß, während $^3\overline{P}_0$ und $^3\overline{P}_1$ des Sn I nach $^2P_1$ des Sn II konvergieren, $^3\overline{P}_2$ und $^1\overline{P}_1$ nach $^2P_2$ konvergieren müssen. Das heißt, daß $^2P_1 - {}^2P_2$ durch die Differenz $^{\infty}{}^3\overline{P}_1 - {}^{\infty}{}^3\overline{P}_2$ gegeben sein muß. Die Analyse des Zinnbogenspektrums hat jenseits des ersten kein weiteres Glied dieser $^3P\,\overline{P}$-Multiplettserie ergeben, und daher läßt sich der Grenzwert dieser Differenz nicht genau berechnen. Jedoch ist für die Differenz $1\,^3\overline{P}_1 - 1\,^3\overline{P}_2$ der Wert 3714 cm^{-1} bekannt[1], und der Grenzwert muß sicher größer sein, wenn auch vielleicht nicht viel. Der erste Anhalt zur Analyse des in Frage stehenden Funkenspektrums wird durch diese Überlegungen gegeben.

Analog den Spektren des C II, Si II und Pb II wird angenommen, daß die Hauptdubletts der ersten scharfen und diffusen Serie in der Gegend von λ 1800 zu erwarten sind. Eine Untersuchung der Messungen der verschiedenen Beobachter dieses Gebietes, besonders der Daten von McLennan und seinen Mitarbeitern über das Vakuumbogenspektrum des Zinns, in dem die wichtigen Linien des Sn II sehr stark vorhanden sein müssen, zeigte die folgenden hervortretenden Paare:

λ (Vak.)	ν	$\Delta\nu$
1898,8	52 665	4247
1757,1	56 912	
1489,2	67 150	642
1475,1	67 792	4243
1400,7	71 393	

Wenn die Gleichheit der Differenzen nicht zufällig ist, so muß das letzte Paar das erste Glied der diffusen Serie ($1\,^2P - 1\,^2D$) sein, und das Paar der Bergmannserie muß eine Frequenzdifferenz von etwa 642 cm^{-1} aufweisen. Das starke Paar

λ I. Å.	Int.	ν	$\Delta\nu$
5799,35	(25)	17 238,5	647,4
5589,44	(30)	17 885,9	

unterstützt diese Zuordnung.

[1] J. C. McLennan und A. B. McLay, Trans. Roy. Soc. Can. Sect. 3, **20**, 362, 1926. N. K. Sur, ZS. f. Phys. **41**, 791, 1927.

In der früheren Arbeit über das Sn III wurden die beiden folgenden starken Paare erwähnt, die die gleiche Frequenzdifferenz 625,5 cm^{-1} haben und eine Rydbergserie mit einer vierfachen Konstante bilden mit dem Grenzwert 58232 und den Termen 28408 und 18048.

λ I. Å.	Int.	ν	$\Delta\nu$
3283,54	(30)	30 446,2	625,5
3352,42	(30)	29 820,7	
2449,79	(8)	40 807,5	625,6
2487,93	(8)	40 181,9	

Die Zugehörigkeit dieser Paare war zunächst sehr zweifelhaft, aber die Analogie zu den Spektren des Si II und Pb II zeigte, daß es sich möglicherweise um eine Kombinationsserie des Typus $x_{2,3} - m^3F$ handelt. Die Termwerte 28408 und 18048 unterstützen die Vermutung. Wenn dies richtig ist, so ergeben sich unter der Annahme von sagen wir 18040 für $2\,^3F$ für die Werte der Terme $x_{2,3}$ und $1\,^3P_{1,2}$

$$\begin{aligned} x_2 &= 58\,847{,}5 \\ x_3 &= 58\,221{,}9 \\ 1\,^3P_1 &= 117\,678{,}8 \\ 1\,^3P_2 &= 113\,431{,}8 \end{aligned}$$

Die Werte 2 und 3 der inneren Quantenzahl legen nahe, daß der Term $^3x_{2,3}$ vom ^3D-Typus ist. Er muß daher mit den Termen $1\,^3P_{1,2}$ und $2\,^3P_{1,2}$ stark kombinieren. Das Kombinationspaar mit letzterem fällt ins Ultrarot und aus dem Beobachtungsgebiet heraus; nach der Berechnung ergibt sich die Lage dieser Glieder $1\,^3P_{1,2} - x_{2,3}$ zu

	ν	$\Delta\nu$
$1\,^3P_2 - x_2$	54 584,3	625,6
$1\,^3P_2 - x_3$	55 209,9	4247
$1\,^3P_1 - x_2$	58 831,3	

Die Entdeckung des folgenden Paares in der berechneten Lage, das im Vakuumbogen stark auftritt, rechtfertigt diese Einordnung der verschiedenen Paare. Zum Vergleich stellen wir die Messungen der verschiedenen Beobachter nebeneinander.

Ainslie und Fuller			Carroll			McLennan u. a.		
ν	(Int.)	$\Delta\nu$	ν	(Int.)	$\Delta\nu$	ν	(Int.)	$\Delta\nu$
54 603	(6)	609	54 624	(8)	603	54 612	(3)	606
55 212	(20)	4238	55 227	(20)	4234	55 218	(8)	4239
58 841	(10)		58 858	(4)		58 851	(1)	

Bloch			Lang		
ν	(Int.)	$\Delta\nu$	ν	(Int.)	$\Delta\nu$
54 636	(5)	610	54 621	(3)	594
55 246	(6)	4222	55 215	(40)	4182
58 858	(3)		58 803	(3)	

Ferner spricht dafür das folgende berechnete und teilweise beobachtete Paar der Bergmannserie:

	ν ber.	ν beob.	(Int.)
$1\,^2D_3 - 2\,^2F$	27 599,8	—	—
$1\,^2D_2 - 2\,^2F$	28 247,2	28 246,1	(1)

Vom Beginn der Untersuchung an wird angenommen, daß die Paare der zweiten Hauptserie und diffusen Serie sich unter den starken Linien im sichtbaren Gebiet finden lassen müssen, von denen es feststeht, daß sie zum ersten Ionisationszustande des Elements gehören. Die Auswahl der Linien λ 5799,35 und 5589,44 als das Paar $1\,^2D - 1\,^2F$ zeigte sofort die beiden übrigen starken Paare:

	λ I. Å.	(Int.)	ν (Vak.)	$\Delta\nu$
a	6844,26	(12)	14 606,8	886,1
	6452,79	(20)	15 492,9	
b	5598,15	(8)	17 858,1	113,1
	5562,92	(30)	17 971,2	887,1
	5333,23	(30)	18 745,2	
c	3581,68	(2)	27 912,0	60,9
	3573,87	(8)	27 972,9	886,9
	3471,36	(7)	28 798,9	

Bei weiterem Suchen fanden sich die folgenden Paare von wahrscheinlich derselben Frequenzdifferenz wie die vorigen:

	λ I. Å.	(Int.)	ν (Vak.)	$\Delta\nu$
d	3497,16	(2)	28 586,5	887,9
	3391,8	(5)	29 474,4	
e	3519,38	(2)	28 406,6	885,6
	3412,9	(5)	29 292,2	

Das erste Dublett (a) ist, nach der Intensität zu schließen, offenbar ein Hauptserienpaar. Unabhängig davon wird ein Beweis für diese Zuordnung durch die Entdeckung des entsprechenden Dubletts im Spektrum

des Sb III (das von uns gerade untersucht wird) mit Hilfe des Gesetzes der Relativitätsdubletts in der Folge In I, Sn II, Sb III gesucht. Denn diese Folge liefert:

1. Änderung nach dem Gesetz der irregulären Dubletts:

	$\nu(1\,^2S - 2\,^2P_1)$	Diff.	$\nu(1\,^2S - 2\,^2P_2)$	Diff.
In I	[7 484]	7123	[7 776]	7717
Sn II	14 607	7165	15 493	7947
Sb III	21 772		23 440	

2. Änderung nach dem Gesetz der regulären Dubletts:

	$\Delta\nu(2\,^2P_1 - 2\,^2P_2)$	$\sqrt[4]{\Delta\nu/0{,}0135}$	s
In I	[292]	12,13	36,87
Sn II	886,1	16,01	33,99
Sb III	1668,1	18,75	32,25

Die folgenden beiden Paare sind gefunden worden, die mit der Konstante $9R$ nach einem Grenzwert 82 278 konvergieren, der mit dem wahrscheinlichen Wert für $2\,^2P_1$ des Sb III übereinstimmt. Daher die unten vorgeschlagene Zuordnung.

	λ I. Å.	(Int.)	ν	$\Delta\nu$
$1\,^2S - 2\,^2P_1$	4591,89	(5)	21 771,5	1668,1
$1\,^2S - 2\,^2P_2$	4265,089	(6)	23 439,6	
$2\,^2P_2 - 2\,^2S$	4693,09	(5)	21 302,0	1668,2
$2\,^2P_1 - 2\,^2S$	4352,25	(6)	22 970,2	

Die Messungen stammen von Schippers nach Kaysers Handbuch.

Die Paare (b) und (c) sind von Satelliten begleitet und bilden deutlich die Glieder der zweiten diffusen Serie. Die aus den helleren Komponenten dieser Paare gefundene Grenze ist $2\,^2P_1 = 11638$. Die Zuordnung der übrigen Paare (d) und (e) ist ungewiß.

Tabelle 1.

Erste Hauptserie: $1\,^2S - m\,^2P_{1,2}$. $1\,^2S = 60766{,}8$.

λ I. Å.	(Int.)	ν	$\Delta\nu$	m	$m\,^2P_{1,2}$
1757,1		56 912	4247	(1)	117 678,8
1898,8		52 665			113 431,8
6844,26	(12)	14 606,8	886,1	(2)	46 160
6452,79	(20)	15 492,9			45 273,9

Erste diffuse Serie: $1\,^2P_{1,2} - m\,^2D_{2,3}$. $1\,^2P_1 = 117\,678{,}8$; $1\,^2P_2 = 113\,431{,}8$.

λ I. Å.	(Int.)	ν	Δν	m	$m\,^2D_{2,3}$
1489,2		67 150	642	(1)	46 287,2
1475,1		67 792	4243		45 639,8
1400,7		71 393			
		[86 017]	112	(2)	27 414,8
		[86 129]	4247		27 302,7
		[90 264]			
		[96 071]	60	(3)	17 361,1
		[96 131]	4247		17 301,0
		[100 318]			

Die eingeklammerten Werte sind berechnet.

Erste Bergmannserie: $1\,^2D_{2,3} - m\,^2F_{3,4}$.

λ I. Å.	(Int.)	ν	Δν	m	$m\,^2F$
5589,44	(30)	17 885,9	647,4	(1)	28 401,3
5799,35	(25)	17 238,5			
3539,3	(1)	28 246,1		(2)	[18 040]
—		—			

Zweite diffuse Serie: $2\,^2P_{1,2} - m\,^2D_{2,3}$. $2\,^2P_1 = 46\,160$; $2\,^2P_2 = 45\,273{,}9$.

λ I. Å.	(Int.)	ν	Δν	m	$m\,^2D_{2,3}$
5598,15	(8)	17 858,1	113,1	(2)	27 414,8
5562,92	(30)	17 971,2	887,1		27 302,7
5333,23	(30)	18 745,2			
3581,68	(2)	27 912,0	60,9	(3)	17 361,1
3573,87	(8)	27 972,9	886,9		17 301,0
3471,36	(7)	28 798,9			

Kombinationsserie des Sn II $x_2 = 58\,847{,}5$; $x_3 = 58\,221{,}9$.

λ I. Å.	(Int.)	ν	Δν	Zuordnung
3283,54	(30)	30 446,2	625,5	$x_2 - 1\,^2F$
3352,42	(30)	29 820,7		$x_3 - 1\,^2F$
2449,79	(8)	40 807,5	625,6	$x_2 - 2\,^2F$
2487,93	(8)	40 181,9		$x_3 - 2\,^2F$
1830,7		54 624	603	$1\,^2P_2 - x_2$
1810,7		55 227	4234	$1\,^2P_2 - x_3$
1699,0		58 857		$1\,^2P_1 - x_2$

Alle diese oben eingeordneten Linien werden jetzt in Tabelle 1 gesammelt, die wie bei unseren früheren Arbeiten angeordnet ist und keiner Erklärung bedarf.

Die Intensitäten sind roh geschätzte Werte. Unter λ 1900 sind die Wellenlängen und Intensitäten die von Carroll; die Wellenlängen beziehen sich auf das Vakuum.

Der oben gefundene $x_{2,3}$-Term muß aus Analogiegründen mit den ähnlichen Spektren des C II, Si II und Pb II mit dem $a\,^2D$-Term der Konfiguration $1\,O_1$, $2\,O_2$ (oder $s\,^1p^2$) identifiziert werden. Diese Konfiguration gibt außer diesem Term noch andere: $^4\overline{P}$, $^2\overline{P}$ und $a\,^2S$. Nach der Hundschen Theorie wird eine Reihe von Termen, die aus einer gegebenen Konfiguration resultiert, im allgemeinen die gleiche Größenordnung haben, da die Differenzen unter ihnen nur durch einen Unterschied in der Richtung der entsprechenden Bahnen bedingt sind. Ferner gibt Hund die empirische Regel, daß aus einer solchen Gruppe von Termen diejenigen mit größerem l und größerem r für gewöhnlich tiefer liegen als die mit kleinerem l und r. Man kann daher erwarten, daß die Energiewerte dieser Terme $^4\overline{P}$, $a\,^2D$, $^2\overline{P}$ und $a\,^2S$ der sp^2-Konfiguration in der obigen Ordnung abnehmen. Die ungefähre Lage des $^2P\,^2\overline{P}$-Multipletts ist so gegeben und die Suche unter den Blochschen Daten in diesem Gebiet legt als mögliches Multiplett das unten gegebene nahe. Wir weisen aber darauf hin, daß wegen der Ungenauigkeit der Messungen in diesem Gebiet die Gleichheit der Differenzen zufällig sein kann. Dies Multiplett wird nur provisorisch vorgeschlagen, da der experimentelle Nachweis für die Zugehörigkeit der Linien zum Sn II-Zustand noch aussteht.

	$1\,^2P_1$ 117 678,8		$1\,^2P_2$ 113 431,8
$2\,\overline{P}_1$ 53 361,8	(2) 64 317	*4246*	(2) 60 071
	4 008		*3 999*
$2\,\overline{P}_2$ 49 353,8	(2) 68 325	*4255*	(1) 64 070

Die oben verzeichneten unklassifizierten Paare (d) und (e) mit der $2\,^2P_{1,2}$-Differenz lassen sich mit der weiteren Linie λ 3487,7 (?) zu einem

Fünflinien-Multiplett $^2P\,^4\overline{P}$ zusammenfassen, aber ohne weitere Beweise kann man sich auf diese Kombination nicht verlassen.

Termwerte. Die Termwerte sind wie gewöhnlich durch die Frequenzen des Systems der festgelegten Serienlinien unter der Annahme des Wertes von 18040 cm^{-1} für den $2\,^2F$-Term bestimmt. Als tiefster Term findet sich $1\,^2P_1$ mit einem Werte von 117678,8 cm^{-1}. Daher ist das zweite Ionisationspotential des Zinns gleich 14,53 Volt. Tabelle 2

Tabelle 2.

Elektronenanordnung	Terme ber.	Terme beob.	Termwert	Effektive Quantenzahl
$2O_1\ 1O_2$	$1\,^2P_1$	$1\,^2P_1$	117 678,8	1,9308
	$1\,^2P_2$	$1\,^2P_2$	113 431,8	1,9666
$2O_1\ 1P_1$	$1\,^2S_1$	$1\,^2S_1$	60 766,8	2,6869
$2O_1\ 1O_3$	$1D_2$	$1D_2$	46 287,2	3,0786
	$1D_3$	$1D_3$	45 639,8	3,1004
$2O_1\ 1P_2$	$2\,^2P_1$	$2\,^2P_1$	46 160	3,0829
	$2\,^2P_2$	$2\,^2P_2$	45 273,9	3,1129
$2O_1\ 1Q_1$	$2\,^2S_1$	—	—	—
$2O_1\ 1O_4$	$1\,^2F_3$	$1\,^2F$	28 401,3	3,5843
	$1\,^2F_4$			
$2O_1\ 1P_3$	$2\,^2D_2$	$2\,^2D_2$	27 414,8	4,0003
	$2\,^2D_3$	$2\,^2D_3$	27 302,7	4,0085
$2O_1\ 1P_4$	$2\,^2F_3$	$2\,^2F$	[18 040]	[4,9314]
	$2\,^2F_4$			
$2O_1\ 1Q_3$	$3\,^2D_2$	$3\,^2D_2$	17 361,1	5,0269
	$3\,^2D_3$	$3\,^2D_3$	17 301	5,0356
$1O_1\ 2O_2$	$4\overline{P}_1$	—	—	—
	$4\overline{P}_2$	—	—	—
	$4\overline{P}_3$	—	—	—
	$a\,^2D_2$	x_2	58 847,5	2,7304
	$a\,^2D_3$	x_3	58 221,9	2,7450
	$2\overline{P}_1$	$2\overline{P}_1$?	53 361,8 ?	—
	$2\overline{P}_2$	$2\overline{P}_2$?	49 353,8 ?	—
	$a\,^2S$	—	—	—
$3O_2$	$4\overline{S}_2\ ^2P_{1,2}$	—	—	—
	$b\,^2\overline{D}_{2,3}$	—	—	—
$1O_1\ 1O_2\ 1P_1$	$4P\ b\,^2P$	—	—	—
	$c\,^2P$			

gibt die nach der Hundschen Theorie aus den verschiedenen möglichen Elektronenkonfigurationen berechneten Terme, die beobachteten Termwerte und die entsprechenden effektiven Quantenzahlen.

Zur Übersicht über die Änderung der Terme in der gleichen chemischen Gruppe sind die Spektralterme des C II, Si II, Sn II und Pb II in Tabelle 3 zusammengestellt; Tabelle 4 vergleicht die Termwerte für die beiden ähnlich gebauten Atome In I und Sn II.

Tabelle 3.

	$1\,^2P_1$	$2\,^2P_1$	$1\,^2S_1$	$1\,^2D_3$	$2\,^2D_3$	$3\,^2D_3$	$1\,^2F$	$2\,^2F$	x_2	$^2\bar{P}_1$
C II	196 670	64 934	80 121	51 108	28 535	18 164	27 680	17 703	100 165	86 034
Si II	131 818	50 632	66 323	52 466	30 800	19 429	28 265	18 061	76 514	48 042
Ge II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn II	117 679	46 160	60 767	45 640	27 303	17 301	28 401	[18 040]	58 848	53 362?
Pb II	121 256	46 809	61 818	52 277	28 763	—	28 726	18 374	55 116	—

In Tabelle 4 sind die Terme des Sn II wie üblich durch 4 geteilt.

Tabelle 4.

	$1\,^2P_1$	$2\,^2P_1$	$3\,^2P_1$	$1\,^2S_1$	$2\,^2S_1$	$1\,^2D_3$	$2\,^2D_3$	$3\,^2D_3$	$1\,^2F$	$2\,^2F$
In I	46 668	14 811	7806	22 295	10 366	13 752	7570	4806	6960	—
Sn II	29 420	11 540	—	15 192	—	11 410	6826	4325	7100	[4510]

Schließlich faßt Tabelle 5 die Linien des Sn II zusammen, die in der vorliegenden Arbeit eingeordnet worden sind.

Tabelle 5.

Eder und Valenta	Exener und Haschek	Arnolds I. Å.	Narayan und Rao I. Å.	ν (Vak.)	Zuordnung
6844,05 (8)	6844,5 (10)	6844,00 (1)	6844,26 (12)	14 606,8	$1\,^2S_1-2\,^2P_1$
6453,36 (15)	6453,0 (30)	6453,45 (6)	6452,79 (20)	15 492,9	$1\,^2S_1-2\,^2P_2$
5799,8 (30)	5799,4 (10)	5799,3 (4)	5799,35 (25)	17 238,5	$1\,^2D_3-1\,^2F$
—	—	—	5598,15 (8)	17 858,1	$2\,^2P_2-2\,^2D_2$
5589,54 (30)	5589,2 (5)	5589,43 (3)	5589,44 (30)	17 885,9	$1\,^2D_2-1\,^2F$
5562,96 (50)	5562,5 (5)	5562,90 (2)	5562,92 (30)	17 971,2	$2\,^2P_2-2\,^2D_3$
5333,10 (30)	5332,8 (3)	5333,21 (8)	5333,23 (30)	18 745,2	$2\,^2P_1-2\,^2D_2$
—	—	—	3581,68 (2)	27 912,0	$2\,^2P_2-3\,^2D_2$
—	3573,8 (1)	—	3573,87 (8)	27 972,9	$2\,^2P_2-3\,^2D_3$
—	—	—	3539,30 (1)	28 246,1	$1\,^2D_2-2\,^2F$
—	—	—	3471,36 (7)	28 798,9	$2\,^2P_1-3\,^2D_2$
3352,47 (20)	3352,47 (20)	3352,29 (10)	3352,42 (30)	29 820,7	$x_3-1\,^2F$
3283,6 (15)	3283,6 (20)	3283,5 (10)	3283,54 (30)	30 446,2	$x_2-1\,^2F$
—	2488,0 (1)	2487,9	2487,93 (8)	40 181,9	$x_3-2\,^2F$
2449,9 (2)	2449,9 (2)	2449,56	2449,79 (8)	40 807,5	$x_3-2\,^2F$

Eingeordnete Linien mit λ kleiner als 2000.

McLennan, Young und Ireton	Ainslie und Fuller	Lang	Bloch	Carroll	ν (Vak.)	Zuordnung
1899,8 (10)	1899,8 (20)	1901,4 (10)	—	1898,8 (20)	52 665	$1\,^2P_2$–$1\,^2S_1$
1831,1 (3)	1831,4 (6)	1830,8 (3)	1830,3 (5)	1830,7 (8)	54 624	$1\,^2P_2$–x_2
1811,0 (8)	1811,2 (20)	1811,1 (40)	1810,1 (6)	1810,7 (20)	55 227	$1\,^2P_2$–x_3
1757,3 (5)	1756,6 (16)	1758,2 (10)	1757,0 (5)	1757,1 (15)	56 912	$1\,^2P_1$–$1\,^2S_1$
1699,2 (1)	1699,5 (10)	1700,6 (3)	1699,0 (3)	1699,0 (4)	58 857	$1\,^2P_1$–x_2
—	—	—	1664,7 (2)	—	60 071	$1\,^2P_2$–$^2\bar{P}_1$?
—	—	—	1560,8 (1)	—	64 070	$1\,^2P_2$–$^2\bar{P}_2$?
—	—	—	1554,8 (2)	—	64 317	$1\,^2P_1$–$^2\bar{P}_1$?
—	1489,2 (6)	—	1489,7 (3)	1489,2 (3)	67 150	$1\,^2P_2$–$1\,^2D_2$
1475,2 (1)	1475,2 (15)	1475,7 (40)	1475,1 (7)	1475,1 (6)	67 792	$1\,^2P_2$–$1\,^2D_3$
—	—	—	1463,6 (2)	—	68 325	$1\,^2P_1$–$^2\bar{P}_2$?
—	1400,5 (4)	—	1400,7 (4)	1400,7 (7)	71 393	$1\,^2P_1$–$1\,^2D_2$

Die Wellenzahlen sind aus den Daten von Carroll berechnet.

Vizianagrum, South India.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Reichsuniversität zu Utrecht, mitgeteilt vom Direktor Prof. L. S. Ornstein.)

Über den Parallelismus der Schwärzungskurven photographischer Platten bei Zeitvariation.

Von **E. F. M. van der Held** und **B. Baars** in Utrecht.

(Eingegangen am 19. August 1927.)

Der Parallelismus der Schwärzungskurven bei sehr verschiedener Belichtungszeit wird für Rodinal- und Glycin-Entwickler untersucht. Es ergibt sich, daß für Rodinal (1 : 20) bei einem Zeitverhältnis 1 : 1000 die Schwärzungskurven parallel verlaufen.

Es ist schon lange bekannt, daß man im Vertrauen auf den Parallelismus von Schwärzungskurven nicht immer ungestraft die Belichtungszeit einer photographischen Platte variieren darf; selbst dann nicht, falls man dafür sorgt, daß durch gleichzeitige Variation der Lichtintensität die mittlere Schwärzung nahezu gleich bleibt. Photographiert man nämlich einen homogen belichteten Stufenabschwächer mit einem Spektrographen während verschiedener Zeiten, so können große Unterschiede in der Neigung der auf den Platten erhaltenen Schwärzungskurven auftreten. (Die Schwärzung aufgetragen gegen den Logarithmus der relativen Lichtintensität[1].) Um die Grenze kennen zu lernen, bis wie weit man eventuell unter verschiedenen Umständen mit den im Utrechter Laboratorium meist gebräuchlichen Platten und Entwicklungsmethoden gehen dürfte, ist diese Untersuchung unternommen. Sie ist ihrer experimentell-technischen Natur gemäß also unvollständig, aber die Ergebnisse sind vielleicht von genügender Bedeutung, um sie mitzuteilen.

Die verwendete Aufstellung war die folgende:

Eine elektrische Lampe (6 Volt, 75 Kerzen) belichtet homogen einen Stufenabschwächer; gerade hinter diesem steht eine Linse. In der Bildebene der Lampe befindet sich eine zweite Linse, welche den Stufenabschwächer verkleinert auf den Spalt eines Spektrographen (Fuess) abbildet. Zur Vermeidung falschen Lichtes wurde vor die zweite Linse ein Diaphragma aufgestellt. Durch diese Anordnung ist die Erhaltung

[1] Vgl. L. S. Ornstein, Intensity of Multiple Spectral Lines. Experiment and Theory. Proc. Phys. Soc. London **37**, 334, 1925, Nr. 5.

der Intensitätsverteilung, wie sie vom Stufenabschwächer herrührt, bei jedem Bilde, das hiervon durch die aufeinanderfolgenden Linsen entworfen wird, gesichert.

Um eine brauchbare Intensitätsvariation der Lichtquelle zur Verfügung zu haben, damit die Zeitvariation im Durchschnitt kompensiert werden könnte, wurde eine photographische Platte gleichmäßig belichtet, entwickelt, und in drei gleiche Teile geschnitten (jedes dieser Plättchen schwächte das Licht etwa 18 mal). Diese Abschwächer können dann einzeln oder zusammen in den Lichtweg gestellt werden. Es zeigte sich, daß die Aufstellung dieser Abschwächer vor die zweite Linse ungeeignet war, da wegen der Zerstreuung in den letzten Abschwächer falsches Licht im Spektrographen auftrat. Besser bewährte sich die Aufstellung zwischen Lichtquelle und Stufenabschwächer. Die genauere Regelung der Schwärzung wurde gefunden in der Variation der Spaltbreite. Der Stufenabschwächer wurde photographisch-photometrisch mittels Spaltbreitenvariation geeicht. Die entwickelten Platten wurden mit dem Mikrophotometer von Moll ausgemessen.

Untersucht wurden:

Ilford Rapid Chromatic Plates; Backed bei $\lambda = 5250$ Å und $\lambda = 4250$ Å.
Ilford Special Rapid Plates; Backed bei $\lambda = 4250$ Å.

Entwicklungsmethoden. Als Entwickler wurden gebraucht:

Rodinal oder Glycin (wie im Handel gebräuchlich).

Rodinal in Verdünnungen:

1 Teil Rodinal gegen 7 Teile Wasser,
1 „ „ „ 20 „ „
1 „ „ „ 60 „ „

und Glycin in Verdünnungen:

1 Teil Glycin gegen 0 Teile Wasser,
1 „ „ „ 1 Teil „
1 „ „ „ 3 Teile „

Die Temperatur des Entwicklers lag immer zwischen 17 und 20° C.

Tabelle 1. Dauer der Entwicklung in Minuten.

	Rodinal			Glycin		
Konzentration	1:7	1:20	1:60	1:0	1:1	1:3
Dauer der Entwicklung	$4^1/_2$	8	30	5	10	30

Ergebnisse. In der nachstehenden Tabelle 3 sind die Unterschiede in der Neigung (c = Tangente des Neigungswinkels) aufgeführt, ausgedrückt in der mittleren Neigung der beiden Kurven. Da die Maximalneigung der Schwärzungskurven beim Auftragen von $\lg \frac{u_0}{u}$ gegen $\lg J$ — wobei u_0 die Galvanometerablenkung bei unbelichteter und u bei geschwärzter Platte und J die Intensität des gebrauchten Lichtes bedeutet — erst bei kräftigen Schwärzungen auftritt, wo eben das Mikrophotometer von Moll anfängt zu versagen, so wird als Maß für die Schwärzung die Größe $\delta = 1 - \frac{u}{u_0}$ (Opazität) gewählt. Hierbei tritt die Maximalneigung bei $\frac{u}{u_0} = \frac{1}{2}$ auf.

Da die Neigung auch dann nicht genügend definiert war, wurde eine Funktion gesucht, welche sich am besten den gefundenen Schwärzungen anpaßte.

Der beste Anschluß wurde erreicht mit der Formel:

$$\delta = \frac{1}{1 + \left(\frac{J}{J_{1/2}}\right)^{-a}},$$

worin J die Lichtintensität bedeutet, $J_{1/2}$ die Lichtintensität, die nötig ist, um die Opazität $= {}^1/_2$ zu bekommen, und $a = 4 \lg_{10} e \times$ Neigung der Opazitätskurve bei $\delta = \frac{1}{2}$ ist.

Bei der Umrechnung findet man für die Schwärzung

$$Z = \lg \left\{1 + \left(\frac{J}{J_{1/2}}\right)^{a}\right\},$$

eine Formel also, welche gute Übereinstimmung zeigt mit der Formel von Busé[1]

$$Z = C \lg \left(1 + \frac{J}{J_0}\right).$$

Diese ist aber weniger geeignet zur Bestimmung der Neigung und zeigte überdies bei größeren Neigungen eine weniger gute Übereinstimmung mit unserem Experiment.

---

[1] Mitteilung des Nied. Nat. Ver. in Physica **2**, 64, 1922; A. Bouwers, Diss. 1924.

In nachstehender Tabelle 2 sind die verschiedenen Kurventypen geordnet nach ihrer Neigung

$$\left(\frac{d\delta}{d\lg_{10} J}\right)_{\delta = 1/2}$$

und die Opazitäten nach den logarithmischen Intensitätsunterschieden mit $J_{1/2}$.

In Tabelle 3 werden Neigungsunterschiede unter 5% noch als unwesentlich betrachtet, da diese Zahl etwa die erreichte Genauigkeit angibt.

Als kürzeste Belichtungszeit wurden immer 4 Sekunden gewählt, ausgenommen bei dem Faktor 10000, wo sie 3 Sekunden betrug.

Wir glauben aus den Versuchen schließen zu dürfen, daß nicht so sehr das Zeitverhältnis eine Rolle spielt, als vielmehr die Zeit bzw. die Intensität selbst. Bemerkenswert ist der stärker negative Charakter der

Tabelle 2. $100\,\delta$.

δ'	$\lg J/J_{1/2}$												
	−1,2	−1,0	−0,8	−0,6	−0,4	−0,2	0	+0,2	+0,4	+0,6	+0,8	+1,0	+1,2
0,55	6,66	9,98	14,68	21,08	29,32	39,17	50	60,83	70,68	78,92	85,32	90,02	93,34
0,60	5,31	8,32	12,79	19,15	27,69	38,22	50	61,78	72,31	80,85	87,21	91,68	94,69
0,65	4,23	6,91	11,11	17,36	26,11	37,29	50	62,71	73,88	82,63	88,89	93,09	95,77
0,70	3,36	5,73	9,62	15,71	24,60	36,35	50	63,65	75,40	84,29	90,38	94,27	96,64
0,75	2,66	4,74	8,32	14,18	23,15	35,43	50	64,57	76,85	85,82	91,68	95,26	97,34
0,80	—	3,92	7,18	12,79	21,75	34,52	50	65,48	78,25	87,21	92,82	96,08	—
0,85	—	3,23	6,18	11,51	20,42	33,63	50	66,37	79,58	88,49	93,82	96,77	—
0,90	—	2,66	5,31	10,34	19,15	32,74	50	67,26	80,85	89,66	94,69	97,34	—
0,95	—	2,19	4,57	9,28	17,95	31,83	50	68,17	82,05	90,72	95,43	97,81	—
1,00	—	—	3,92	8,32	16,80	31,00	50	69,00	83,20	91,68	96,08	—	—
1,05	—	—	3,36	7,45	15,71	30,15	50	69,85	84,29	92,55	96,64	—	—
1,10	—	—	2,87	6,66	14,68	29,32	50	70,68	85,32	93,34	97,13	—	—
1,15	—	—	2,46	5,95	13,70	28,50	50	71,50	86,30	94,05	97,54	—	—
1,20	—	—	2,10	5,31	12,79	27,69	50	72,31	87,21	94,69	97,90	—	—
1,25	—	—	1,80	4,74	11,92	26,89	50	73,11	88,08	95,26	98,20	—	—
1,30	—	—	1,54	4,23	11,11	26,11	50	73,89	88,89	95,77	98,46	—	—
1,35	—	—	—	3,77	10,34	25,35	50	74,65	89,66	96,23	—	—	—
1,40	—	—	—	3,36	9,62	24,60	50	75,40	90,38	96,64	—	—	—
1,45	—	—	—	2,99	8,95	23,87	50	76,13	91,05	97,01	—	—	—
1,50	—	—	—	2,66	8,32	23,15	50	76,85	91,68	97,34	—	—	—
1,55	—	—	—	2,37	7,73	22,44	50	77,56	92,27	97,63	—	—	—

Neigungsunterschiede bei Glycin, wahrscheinlich eine Folge davon, daß Glycin bei kurzen Belichtungszeiten viel kontrastreicher arbeitet als Rodinal. Bei Rodinal scheint die Neigung für eine Belichtungszeit von etwa 6 Minuten ein Maximum zu erreichen.

Tabelle 3. Mittlere Neigungsunterschiede.

Zeitverhältnis	Rodinal						Glycin			
	Ilford Rapid Chromatic				Ilford Special Rapid		Ilford Rapid Chromatic			Ilford Special Rapid
	$\lambda = 5250$			4250	4250		5250			4250
	1 : 7	1 : 20	1 : 60	1 : 20	1 : 20	1 : 60	1 : 0	1 : 1	1 : 3	1 : 1
1 : 10	—	0	0	—	—	0	—	—	—	—
1 : 100	—	0	+ 7%	—	+ 6%	+ 9%	− 8%	− 9%	0	—
1 : 1000	0	0	− 24%	0	+ 11%	—	—	− 17%	—	− 12%
1 : 10 000	− 30%	− 24%	—	—	—	—	—	—	—	—

$+$: $C_{\text{lang}} - C_{\text{kurz}} > 0$; $-$: $C_{\text{lang}} - C_{\text{kurz}} < 0$.

Schließlich wurden noch für die Holländische Sonnenfinsternis-kommission (1927 Jelliware) untersucht: Ilford Panchromatic Plates bei $\lambda = 5250$ Å und Lumière-Opta-Platten bei $\lambda = 4250$ Å. Diese Platten wurden entwickelt mit einem Boraxmetholhydrochinonentwickler (kein Bromkali) bei einem Zeitverhältnis von 1 : 100, wobei keine Neigungsunterschiede beobachtet wurden.

Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik.

Von **J. Beckenkamp** in Würzburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1927.)

§ 1. Drei astatische Anordnungen von polaren Geraden. Man erklärt zurzeit die elektrischen Erscheinungen in Kristallen durch polare Anordnung von positiver und negativer Elektrizität, die magnetischen Erscheinungen durch Rotation von negativen Elektronen. Man hat gezeigt, daß es an sich auch möglich wäre, die elektrischen Erscheinungen durch Rotation von Magnetonen und die magnetischen durch ruhenden Magnetismus zu erklären. Die Tatsache, daß elektrische Ladungen in Kristallen nur nach geometrisch polaren Richtungen erfolgen, magnetische Achsen dagegen mit geometrisch axialen, durch ihre beiden Enden spiegelbildlichen, aber nicht deckbar gleichen Richtungen vorzukommen scheinen, läßt auf die erstere der beiden angegebenen Deutungen schließen.

Die Masse eines Elektrons hat man zur negativen elektrischen Einheit gewählt, denn es gelingt nicht, mit unseren Mitteln diese Einheit zu spalten. Nach dem Beharrungsgesetz muß das Elektron bestrebt sein, sich geradlinig fortzupflanzen. Durch gegenseitigen Druck zwingen sich dieselben jedoch, geschlossene Bahnen zu durchlaufen. Diese Bahnen kann man als die Ampereströme von kleinen Magneten betrachten.

Im Gleichgewichtszustande liegen zwei gleiche Magnetstäbe, von denen jeder in der Mitte festgehalten wird, sonst aber in einer Ebene, welcher die Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte angehört, sich frei drehen können, derart, daß sie einander parallel, aber entgegengesetzt gerichtet sind (Fig. 1). Drei Stäbe, die sich um einen und denselben Punkt in einer Ebene drehen können, ordnen sich unter 120^0 nach Fig. 2. Vier Stäbe, von denen sich jeder in demselben Punkt drehen kann wie die anderen, ordnen sich nach den trigonalen Achsen eines Tetraeders (Fig. 3). Ich bezeichne die erste Lage als lineare, die zweite als ebene, die dritte als räumliche Astasierung. In astatischer Lage befindliche Magnetstäbe heben in Entfernungen, die groß sind gegenüber der Länge der Magnetstäbe, ihre Wirkungen gegenseitig auf.

In meinem Leitfaden für Kristallographie 1919 habe ich versucht, sowohl den Aufbau der Atome aus den astatischen Lagen rotierender

Elektronen als auch den der chemischen Moleküle und der Kristalle durch astatische Lagen der Elektronen zu erklären.

§ 2. Allgemeine Charakterisierung der Haupttypen der Atomanordnungen. Wie für die geometrische Kristallographie, so bildet auch für den Aufbau der Kristallmasse das Tetraeder den primären Elementarkörper.

Beim flächenzentrierten kubischen Gitter, Typus α_1, bilden die Gitterpunkte ein einfaches Tetraedersystem, bei welchem sich die einzelnen Tetraeder mit ihren Kanten berühren. Durch innige Zwillingsbildung nach einer der vier Oktaederebenen, bei welcher die einzelnen Lamellen nur die Dicke einer Punktschicht erhalten, entsteht aus dem Typus α_1 der

Fig. 1. Lineare astatische Anordnung zweier polarer Geraden.

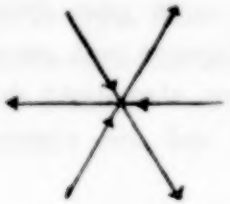


Fig. 2. Ebene astatische Anordnung dreier polarer Geraden.

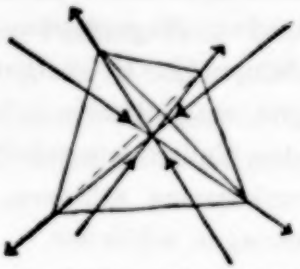


Fig. 3. Räumlich astatische Anordnung von vier polaren Geraden.

Typus β_1, welcher ein dreiseitig prismatisches, zur Hälfte raumzentriertes Gitter bildet; α_1 und β_1 stellen die kompaktesten Punktanordnungen dar.

Durch Durchdringung zweier Gitter α_1, bei welcher die Punkte des einen Gitters die Tetraeder des anderen zur Hälfte zentrieren, entsteht der Typus α_2 und durch die gleiche Durchdringung zweier Gitter β_1 entsteht der Typus β_2; Durchdringung von vier Gittern α_1 liefert den Typus α_4, bei welchem die Gesamtheit ein raumzentriertes Gitter bildet. Auch das einfach kubische Gitter kann als eine Durchdringung von zwei Gittern α_1 aufgefaßt werden; doch ist diese Anordnung im allgemeinen nicht astatisch und kommt deshalb bei den Elementen nicht vor. Bilden jedoch zwei verschiedene Elemente, etwa Na und Cl, als Ganzes ein (scheinbar) einfach kubisches Gitter, dann müssen die zusammengehörigen Ionen Na-Cl auf asymmorphen trigonalen Achsen liegen, wenn Astasie eintreten soll[1]. Das doppelt kubische und das einfach kubische Gitter lassen sich in je vier dreiseitig prismatische Gitter astatisch zerlegen.

[1] Vgl. z. B. „Atomanordnung und Spaltbarkeit", ZS. f. Krist. **48**, Sep. S. 20, 1923.

Beim Typus β_1' und beim Typus β_2' findet eine derartige Dehnung des Typus β_1 bzw. β_2 statt, daß aus regulären Tetraedern dieser Typen trigonale Tetraide entstehen. Ist ϱ der Abstand des Schwerpunktes des Tetraeders von dessen Flächen, dann ist der entsprechende Abstand einer Ecke des Tetraeders von der gegenüberliegenden Fläche $h = 4\varrho$. Bei dem Typus β_1' bzw. β_2' wird der entsprechende Abstand $h' = 5\varrho$.

Fast alle bisher sicher gestellten Atomanordnungen von Elementen gehören zu einer der hier genannten Typen.

Auf Grund der Atomanordnung des Graphits nach Debye charakterisierte ich[1] die Graphitstruktur als ein deformiertes, nur zur Hälfte besetztes Tetraedersystem vom Diamanttypus, wobei infolge der Deformation ein Systempunkt aus dem Tetraederschwerpunkt in den Flächenschwerpunkt des Tetraeders rückt. Die Beziehungen zwischen dem kristallisierten Kohlenstoff und der Zinkblende sprechen jedoch für den Typus β_2'.

§ 3.

Tabelle der Elemente und ihre Atomanordnungen.

Gruppe 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	1 H									
2 He	3 Li α_4	4 Be β_1	5 B ?	6 C α_2', β_2'	7 N ?	8 O ?	9 F ?			
10 Ne	11 Na α_4	12 Mg β_1	13 Al α_1	14 Si α_2	15 P ?	16 S ?	17 Cl ?			
18 Ar α_2	19 K α_4	20 Ca α_1	21 Sc	22 Ti α_2	23 V α_4	24 Cr α_4	25 Mn ?	26 Fe α_1, α_4	27 Co α_1, β_1	28 Ni α_1
	29 Cu α_1	30 Zn β_1'	31 Ga ?	32 Ge α_2	33 As α_2'	34 Se ?	35 Br ?			
36 Kr	37 Rb β_1	38 Sr ?	39 Y ?	40 Zr β_1	41 Nb ?	42 Mo α_4	?	44 Ru β_1	45 Rh α_1	46 Pd α_1
	47 Ag α_1	48 Cd β_1'	49 In ?	50 Sn α_2	51 Sb α_2'	52 Te ?	53 J ?			

[1] Über die Atomanordnung der kristallisierten Elemente. Verhandl. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1922.

Gruppe 0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
54 X	55 Cs ?	56 Ba ?	57 La ?	58 Ce α_1, β_1	73 Ta α_4	74 W α_4	?	76 Os β_1	77 Ir α_1	78 Pt α_1
	79 Au α_1	80 Hg	81 Tl ?	82 Pb α_1	83 Bi α_2'	84 Po ?	?			
86 Em		88 Ra ?	89 Ac ?	90 Th α_1	91 Bv ?	92 U ?				

Charakteristisch für diese Tabelle der Elemente ist:

1. Die Edelgase folgen auf H, bzw. die Halogene.
2. Die Edelmetalle folgen auf die Metalle der Fe-Pt-Gruppe.
3. Die Alkalien folgen auf die Edelgase.
4. Die Alkalien Rb und Cs, die sich wohl beide durch ihre Kristallisation von den anderen Alkalien unterscheiden, folgen in vertikaler Reihe auf die Edelmetalle.
5. In der Gruppe I beginnt mit Cu die Reihe der Edelmetalle, welche mit den Alkalien Rb und Cs alterniert. Rb und wohl auch Cs hat die Atomanordnung β_1, Cu, Ag, Au die Anordnung α_1; vom Cu an gerechnet hat also der Typus β_1 die geradstelligen, der Typus α_1 die ungeradstelligen Elemente. Im übrigen kommt β_1 nur in den Gruppen II, IV, VIII vor. Ich nehme deshalb an, daß bei den Kristallen der Gruppe II der Typus β_1 dadurch veranlaßt wird, daß jedesmal ein Elektron auf einem Kreise rotiert, bei Gruppe IV zwei und bei Gruppe VIII drei Elektronen. Daß ferner der zwillingsartige Typus β_1 bei den Kristallen der ersten Gruppe dadurch hervorgerufen wird, daß je zwei Elektronen unmittelbar unter den Valenzelektronen sich diametral gegenüberliegen.

§ 4. Astatische Anordnungen der Elektronenbahnen bei den einzelnen Gruppen der Elemente. Nach Rutherford hat die positive Ladung des Atomkerns ungefähr die Hälfte der Gewichtszahl des Atoms; würde also die Einheit der positiven Ladung auf die Hälfte der bisher angenommenen Größe festgesetzt, und entsprechend auch die negative Elementarladung auf die Hälfte der Ladung des Elektrons, dann hätte die positive und die negative Ladung einen Wert, welcher gleich wäre der Anzahl der in ihm enthaltenen Masseneinheiten von der ungefähren Größe des Atoms.

Das Elektron gilt als das unzerstörbare Elementarquantum der negativen Elektrizität. Nehmen wir indessen an, das Elektron sei teilbar, so wäre es am natürlichsten, das Edelgas He aus vier Halbelektronen bestehend aufzufassen, die um je eine trigonale Achse rotieren. Die vier Bahnebenen würden der Fläche eines regulären Tetraëders entsprechen. Nach den Gesetzen des magnetischen Gleichgewichts müßten die vier magnetischen Achsen ein räumlich astatisches System bilden.

Beim Li kreist ein zweites Elektron um das He-Tetraeder, so daß die magnetische Astasierung gestört ist. Durch entsprechende Kristallisation oder durch Salzbildungen wird die Astasierung wieder hergestellt. Das Be wird von zwei Elektronen umkreist; diese müssen sich nach dem Gesetz des magnetischen Gleichgewichts infolge ihres elektrostatisch gleichen Charakters zu beiden Seiten des Kernes diametral gegenüberliegen und werden nach der gewöhnlichen Auffassung beide vom Kern festgehalten.

Beim B kreisen drei Elektronen um den Kern; entsprechend ihrer magnetischen Achsen muß Gleichgewicht zustande kommen, wenn diese sich unter 120° schneiden. Legt man die Achsen horizontal, dann stehen die Rotationsbahnen vertikal.

Beim C-Atom kreisen vier Elektronen astatisch um die vier Normalen eines Tetraeders, dessen Schwerpunkt mit dem Schwerpunkt des Kernes zusammenfällt.

C kristallisiert in zwei Modifikationen, Diamant und Graphit. Beim ersteren durchdringen sich zwei tetraedrische Punktsysteme α_1 in der Weise, daß jedes Atom des einen Systems die Hälfte der Tetraeder der anderen zentriert. In jedem Gitterpunkt des einen Systems schneiden sich infolgedessen vier magnetische Achsen in den Richtungen der Tetraedernormalen astatisch, wenn alle Atome, bzw. ihre Elektronenbahnen parallel orientiert sind. Die Gesamtanordnung α_2 ist tetrakistrigonal und infolge der Art der Aufeinanderfolge der Atomkerne und Elektronen nach den vier trigonalen Achsen elektrisch und magnetisch polar.

Durch gegenseitige Anpassung von zwei oder mehr sich durchdringenden Tetraedersystemen, deren beiderseitige Tetraederkanten entweder nur annähernd gleich oder nur annähernd zueinander in einem einfachen Verhältnis stehen, werden dann die regulären Tetraeder zu nicht regulären Tetraiden deformiert. Dasselbe geschieht beim Typus β_1, bei dem sich zwei gleiche Tetraedersysteme in Spiegelstellung durchdringen. Beim Mg-Typus ist der Wert der c-Achse durchgehends etwas geringer als der ideale Wert 1,633: so beim Mg $c = 1{,}6242$, beim Be 1,580.

Bei den Typen β_1' und β_2' dagegen tritt eine Verlängerung der c-Achse ein. Die Länge der vertikalen Höhenlinie des Tetraids ist also beim Typus β_1 kleiner, beim Typus β_1' und β_2' größer als beim regulären Tetraeder.

Tritt lamellare Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetz ein, wobei die Lamellendicke ein Atom beträgt, so zerfällt die räumliche Astasie in eine ebene und eine lineare.

Der Grund für diese Durchdringung der beiden Gitter ist ohne Frage die Herstellung des astatischen Gleichgewichts. Dieses läßt jedoch den Atombahnen eine gewisse Freiheit, diese können sich so orientieren, daß sie benachbarte Atome anziehen.

Unter Epizentrum verstehe ich den Durchschnittspunkt der magnetischen Achse eines Valenzelektrons mit einer irgendwie geformten Fläche n mit dem elektrischen Potential Null; der gegenüberliegende Punkt heißt Antizentrum.

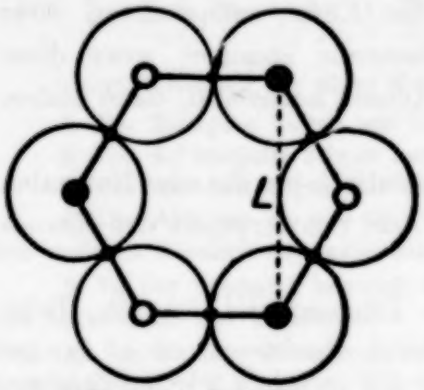


Fig. 4 nach Beckenkamp.
Projektion der Atomkerne und der mittleren horizontalen Breitekreise der Sphären n eines Sechsringes ϱ_2 auf die Basis. Je drei Kerne liegen in der gleichen horizontalen Ebene und bilden ein gleichseitiges Dreieck mit den Seiten L. Der Abstand dieser beiden Ebenen sei d, der Abstand der Mittelpunkte zweier sich berührender Sphären sei s, die Projektion von s auf die Basis sei l, der Winkel $d : s$ sei φ. Die in der Mitte von s gelegenen kleineren Punkte seien Epizentren. Es ist $\varphi = 70^0\,31'\,44''$. Ist $s = 1$, dann ist $l = 0{,}94281$, $d = 0{,}35355$, $L = 1{,}63298$. Ist $l = 1$, dann ist $s = 1{,}06065$, $d = 0{,}35337$, $L = 1{,}73205$.

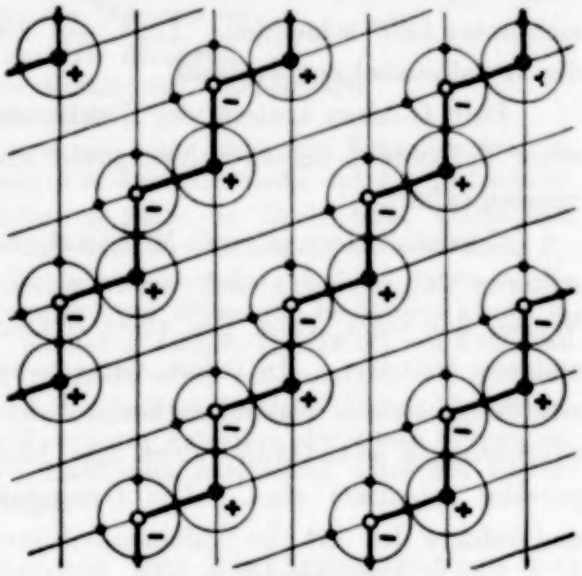


Fig. 5 nach Beckenkamp.
Schnitt parallel (110) durch die Punktanordnung von α_2 (Diamanttypus).

Fällt das Epizentrum des Atoms mit dem Antizentrum eines anderen Atoms zusammen, so nenne ich diese Art der Verkettung „Valenzverbindung erster Art“ [1].

Die C-Atome bilden beim Diamant nach W. H. und W. L. Bragg vier Scharen von zickzackförmigen Sechsringen (vgl. Fig. 4). Nach W. L. Bragg [2] bilden beim Graphit die C-Atome nur eine Schar von zickzackförmigen Sechsringen (vgl. Fig. 5). Gegenüber der Mehrzahl der Autoren welche für den Graphit andere Atomanordnungen angeben, halte ich

[1] ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **143**, 394 ff.

[2] W. L. Bragg, Die Beugung von X-Strahlen durch Kristalle. ZS. f. phys. Chem. **104**, 1923.

diese Braggsche Anordnung für richtig und nehme mit diesem an[1], daß dieselben Sechsringe auch beim Benzol vorhanden seien[2]. Während aber W. H. und W. L. Braag diese Struktur aus ihren Beobachtungen schließen, leite ich dieselbe ab aus der Zahl der Valenzelektronen und der geringen Größe des Atomkernes. Die späteren Beobachtungen von Bernal halte ich für eine Bestätigung meiner Modifikation des Braggschen Modells[3]. Ferner wies ich darauf hin, daß beim Sechsring je zwei Atome durch Valenzen erster Ordnung miteinander verkettet seien. Bei der lamellaren Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetz entstehen, wie ich zuerst nachgewiesen habe, zwei benachbarte basische Schichten von Elektronen (vgl. Fig. 5, 6, 7), durch welche eine Dilatation der c-Achse erfolgen muß, und zwar schieben sich dabei, wie ich gezeigt habe, Tetraide an die Stelle von Tetraedern des Diamants, die sich gegen die

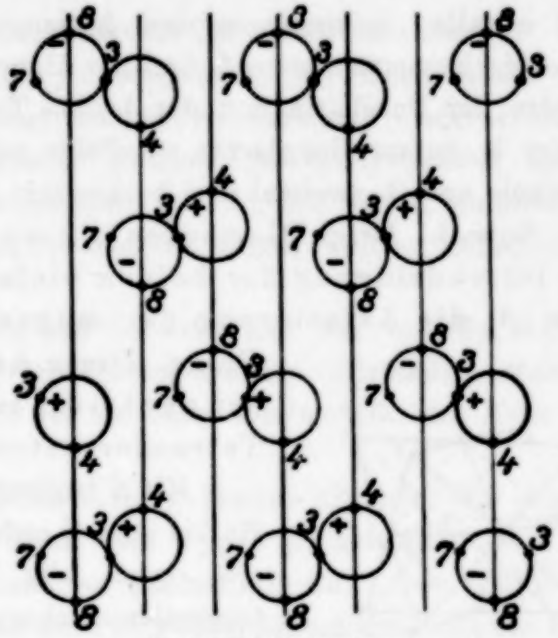


Fig. 6 nach Beckenkamp.
Schnitt parallel einer vertikalen Netzebene (11$\bar{2}$0) durch die Punktanordnung von β_2' (Graphyttypus).

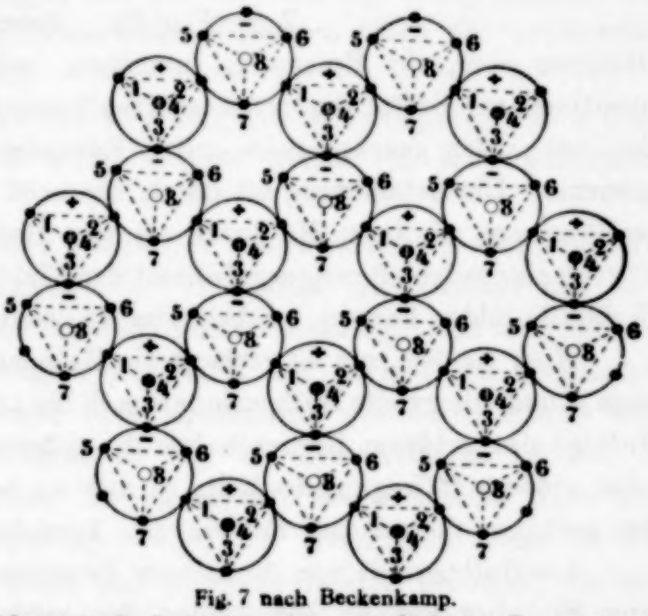


Fig. 7 nach Beckenkamp.
Schnitt durch die horizontalen sechsgliedrigen Gruppen von Epizentren des Typus β_2' (Graphit). Epizentren 8 bildet mit 5, 6, 7 und mit 1, 2, 3 einen Tetraederzwilling nach der durch 8 gehenden trigonalen Achse. 4 bildet mit 1, 2, 3 ein einfaches Tetraeder, welches zu 5, 6, 7, 8 in der Stellung der Gleitspiegelung steht. Liegt 4 über der Zeichnungsebene, dann liegt 8 unter derselben.

[1] ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **137**, 249 ff., 1924.

[2] Ebenda S. 270.

[3] Proc. of the Roy. Soc. **106**, 749, 1924.

letzteren genau so verhalten wie die Tetraide des Zinks zu den Tetraedern des Magnesiums.

Beim Graphit stehen die Valenzrichtungen schief zur Hauptachse und zerfallen jedesmal in drei horizontal zur Hauptachse senkrecht stehende Komponenten und drei der Hauptachse parallele Komponenten. Infolge der Durchdringung der beiden Typen β_1 astasieren sich gegenseitig: 1. die zur Hauptachse parallelen polaren Achsen, 2. zweimal drei vertikale und 3. zweimal drei horizontale Komponenten.

Sowohl beim Diamanten als auch beim Graphit hat also die Durchdringung der beiden einfachen Tetraedersysteme α_1 bzw. β_1 die Astasierung der magnetisch polaren Achsen zur Folge. Diese Astasierung ist die Ursache der zentrischen Durchdringung zweier Tetraedersysteme.

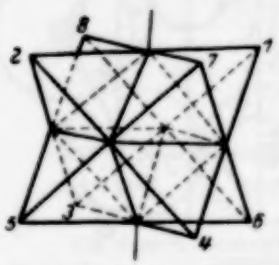


Fig. 8.
Rotieren die Elektronen um 1, 2, 3, 4 rechts, dann rotieren die um 5, 6, 7, 8 links.

Mit N beginnt eine neue Halbperiode. Vom He bis zum C ordnen sich die Elektronenbahnen, also auch die Elektronenachsen nach den trigonalen Achsen eines einzigen Tetraeders, etwa 1, 2, 3, 4; bezeichnen wir dasselbe als positives, so ordnen sich die weiteren Elemente nach dem zugehörigen negativen Tetraeder 5, 6, 7, 8 (Fig. 8). Beim Ne ist das Tetraeder des Heliums von acht Epizentren umgeben, welche zur Hälfte über dem positiven, zur Hälfte über dem negativen Tetraeder liegen. Der Drehungssinn ist von außen gesehen beim ersten Tetraeder sowie der beim zweiten der gleiche. Die Astasierung ist durch die acht Elektronen des Ne ebenso vollkommen wie beim He durch die vier Halbelektronen. Während beim C noch eine solche Bewegungsfreiheit der Elektronen vorhanden ist, daß sich Kristalle bilden können, ist das beim Ne ebenso wie beim He nicht der Fall.

Vom Ne bis zum Si verläuft die Halbperiode ebenso wie vom He bis zum C und die zweite Halbperiode von Si bis zum Ar wie von C bis zum Ne. Infolge des größeren Radius haben die äußeren Elektronen des Ar wieder eine größere Bewegungsfreiheit, so daß Ar bei tieferer Temperatur, also bei geringer thermischer Schwingung kristallisationsfähig ist.

Die Halbperiode von Ar bis zum Fe entspricht dem Verlauf von Ne bis zum Si; aber das Fe hat infolge des größeren Radius eine bedeutend größere Freiheit, es kristallisiert in zwei verschiedenen Typen; dann folgt ein weiteres Element, Co, welches selbst auch wieder nach zwei verschiedenen Typen zu kristallisieren vermag, und endlich das Ni, welches

in einem Typus, dem der dichtesten Packung α_1 kristallisiert. Die Bewegungsfreiheit dieses dritten Elements der Fe-Gruppe hat also den geringeren Grad.

Beim Cu umkreist das Valenzelektron die Elektronen des Ni. Das Cu gehört aber nicht zu den Alkalien, sondern zu den Edelmetallen. Die Bahn seines Valenzelektrons liegt unmittelbar außerhalb einer der Elektronenbahnen des Ni, welche eine größere Bewegungsfreiheit haben, während die Bahn des Valenzelektrons von Li, Na und K unmittelbar außerhalb von Bahnen von Ar, Ne und He liegen, welche vollständiger astasiert sind.

Die Besetzung von Zn, Ga und Ge entspricht der von Mg, Al, Si; mit Kr schließt die achtgliedrige Sphäre wieder vollständig astatisch, aber der Kern von Zn und Cd ist der eines Edelmetalls, der Kern von Mg ist der eines Alkalis.

Rb unterscheidet sich von den vorhergehenden Alkalien, daß es nicht nach dem Typus α_4, sondern nach dem Typus β_1 kristallisiert. Sein Valenzelektron lagert über dem des Edelmetalls Cu. Den Schluß der Reihe bilden wieder die Metalle der Pt-Fe-Gruppe, auf die dann das Edelmetall Ag folgt.

Cs liegt wie Rb über einem Edelgas; die Reihe schließt wieder mit drei Metallen der Pt-Fe-Gruppe, auf die das dem Ag völlig analoge Au folgt. Dem bei Nr. 77 zu erwartenden Halogen folgt das schwerste, völlig astatische Edelgas Em.

Der Aufbau des Systems der Elemente entspricht den Gesetzen der Astasie und wird durch diese im wesentlichen bedingt.

§ 5. Abhängigkeit der Lage der magnetischen Achsen von der Zahl der Valenzelektronen. I. Besitzt ein Element nur ein Valenzelektron, so müssen Atomkern und Epizentrum sich alternierend in asymorphen Netzlinien folgen, Li, Na, K auf asymorphen trigonalen Achsen; der Abstand zwischen dem Epizentrum des einen Atoms und dem Antizentrum des Nachbaratoms hat bei den Alkalien Li, Na, K einen minimalen Wert. Diese Bedingung hat bei kleinerem Kern zur notwendigen Folge den Typus α_4. Wird der Kern groß, dann ist die anziehende Kraft zwischen Kern und Elektron relativ geringer; die abstoßende Kraft zwischen zwei benachbarten Kernen wird größer und auch die Wirkung der inneren Elektronen, namentlich der den Valenzelektronen unmittelbar benachbarten Elektronen wird mit ausschlaggebend; dann folgt der Typus β_1 (Rb und Cs?) alternierend mit α_1 (Edelmetalle)

II. Gehören zu einem Kern zwei Valenzelektronen, so stehen die Epizentren der Elektronen diametral gegenüber. Es folgen daher auf den asymorphen Achsen: ein Kern, ein Epizentrum, ein Epizentrum, ein Kern, ein Epizentrum. Die beiden Epizentren stoßen einander ab; indessen auf große Entfernungen überwiegt die Anziehung des Kernes auch auf das übernächste Epizentrum. Es folgt der Typus α_1 oder β_1, bei größerem Kern der Typus β_1'. Beispiele: Ca, Mg, Zn.

III. Gehören zu einem Kern drei Valenzelektronen, so bilden die Verbindungslinien von Kern und Epizentren drei magnetisch polare Strahlen, die untereinander unter 120° geneigt sein müssen, wenn Astasie vorhanden sein soll. Beim Al ist das Elementarprisma mit dem Achsenverhältnis $a:c = g:0_4 = 1:2{,}44949$ maßgebend, d. h. der Abstand der Atome in der Richtung der vier Oktaedernormalen hat seinen maximalen Wert; daraus folgt der Typus α_1.

IV. Gehören zu einem Kern vier Valenzelektronen, so bilden die Epizentren die Ecken eines Tetraeders, wenn der Kern klein ist und dies führt zum Typus α_2. Beispiele: C, Si, Ge, Sn.

Wenn der Kern größer wird, dann rotieren je zwei Elektronen auf einer gemeinsamen Bahn und es resultiert der Typus β_1; z. B. Ti, Zr, Ce_2 oder der Typus α_1, z. B. Ce_1, Pb, Th. Diese schließen sich dann an das Element Ca an, während die gleichen Elemente in anderen Fällen ihre vier Valenzen zum Ausdruck bringen.

V. Nur die Elemente V und Ta scheinen bezüglich ihrer Atomanordnung sicher bestimmt zu sein. V verhält sich zu Ti und Ta zu Ce wie K zu Ar. V, Ta und K gehören zum Typus α_4. Ich nehme deshalb an, daß bei V und bei Ta je vier Valenzelektronen für sich astasiert sind und in den untersuchten Kristallen wie K einwertig sind.

VI. Aus dieser Gruppe sind Cr, Mo und W bekannt, sie gehören ebenfalls zum Typus α_4. Teilen wir die Valenzelektronen in dreimal zwei Elektronen und verlegen an die beiden Endpunkte dreier horizontaler Achsen je ein Epizentrum, dann stoßen sich die Atome in der Richtung senkrecht zur trigonalen Achse ab; in der Richtung der trigonalen Achse werden die Abstände also relativ kürzer. Diese bevorzugte trigonale Achse muß nach den vier asymorphen Achsen in gleicher Weise wechseln wie bei den Alkalien Li, Na, K. Es gehören diesem Typus an die Elemente Cr, Mo, W.

VII. Aus der siebenten Gruppe kennt man anscheinend bis jetzt keine Atomanordnung.

VIII. Die achte Reihe wurde bereits früher besprochen; wenn wir annehmen, daß die Anzahl der auf einer Bahn rotierenden Elektronen

doppelt so groß ist wie bei Gruppe IV. Die Feinstruktur der ersten vier Gruppen läßt sich eindeutig auf Grund ihrer Valenzen ableiten; die der Gruppe I bis VIII ist infolge der Multivalenz der betreffenden Elemente schwieriger.

Der Atombau wurde vorstehend auf Grund der Valenzverteilung, d. h. der magnetischen Achsen abgeleitet. Daneben verläuft eine entsprechende Reihe der elektrostatischen Achsen.

Es ist ein altes Postulat, die magnetischen und elektrischen Eigenschaften, sowie die positive und negative Elektrizität durch eines von beiden zu ersetzen; im vorstehenden ist das rotierende Elektron als einziges Elementarelement vorausgesetzt worden.

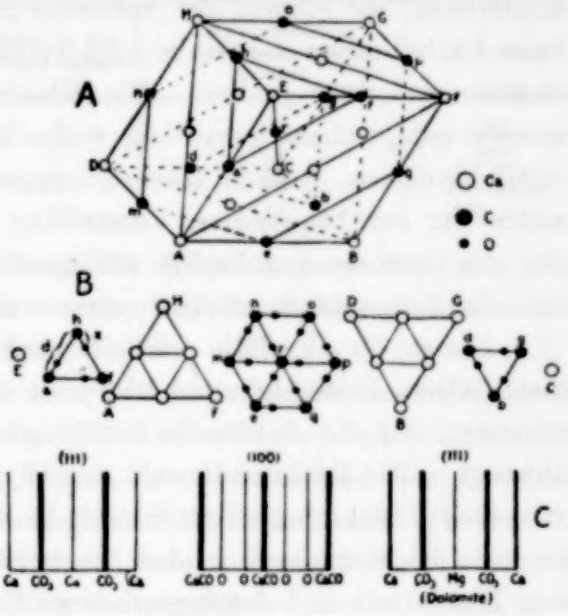


Fig. 9. Atomanordnung des Calcits nach Bragg.

§ 6. Astasie, ein Grundprinzip für den Aufbau der Atome, der Moleküle und der Kristalle. Wie die Astasie als das Grundprinzip des Aufbaues der Elemente erkannt wurde, so ist es auch zugleich das des Aufbaues der Moleküle. Die Verbindung der Alkalien mit den Halogenen kommt dadurch zustande, daß das Alkali sein Elektron an die sieben Elektronen des Halogens abtritt, damit sich die acht Elektronen des Moleküls räumlich zu astasieren vermögen.

Beim Calcit $CaCO_3$ gibt das Kation Ca seine beiden Elektronen an das Anion CO_3 ab. Dieses besitzt demnach $2 + 4 + 18 = 24 = 3 \times 8$ Valenzelektronen, die eine räumlich astatische Anordnung gestatten. Die beiden zuerst stehenden Elektronen gehören also magnetisch zum Anion, elektrisch zum Kation. Die magnetische Bindung des Kations ist derart, daß bei der Spaltung kein Anion durchschnitten wird [1].

Die Astasie der Elektronenbahnen ist ein Grundprinzip für den Aufbau der Atome, der Moleküle und der Kristalle.

---

[1] Vgl. J. Beckenkamp, Atomanordnung und Spaltbarkeit. ZS. f. Krist. 58, 7, 1923.

Faraday (1848), G. Wiedemann (1849) und andere untersuchten, ob nicht der Magnetismus auf die Kristallbildung einen Einfluß habe. Zu positiven Resultaten führten indessen diese Untersuchungen nicht. Ohne Frage deshalb nicht, weil die magnetischen Achsen astatisch angeordnet und deshalb schon in kurzen Abständen nicht mehr nachweisbar sind.

§ 7. Die metallische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit eines Elements nimmt zu, wenn man in der Tabelle auf S. 371 von oben nach unten fortschreitet, sie nimmt ab mit dem Fortschreiten von links nach rechts, im ersteren Falle steigt die Gesamtheit der Elektronen, die Radien der innersten Elektronenbahnen werden kürzer; beim Fortschreiten von links nach rechts werden die Radien der Valenzelektronen immer größer. Die Elektronen würden ihrer Bewegungsenergie entsprechend geradlinig weiterfliegen, wenn sie sich nicht gegenseitig hinderten. Infolge dieses Zwanges üben sie auf die Zwischenräume, sagen wir zur bequemeren Vorstellung auf den Äther, einen Druck aus, der mit abnehmendem Radius zunimmt. Es besteht also ein Druckgefälle vom Schwerpunkt des Kernes aus bis zu den Valenzelektronen.

Dieses Druckgefälle verläuft also im allgemeinen im Sinne der metallischen Leitfähigkeit. Die erste Gruppe des Systems läßt jedoch erkennen, daß die elektrische Leitfähigkeit auch von der Atomanordnung abhängt. Die Edelmetalle mit dem Typus α_1 sind bessere Leiter als die Alkalien. Die unmittelbar unterhalb der Sphäre der Valenzelektronen liegende Elektronenschicht hat bei den Edelmetallen eine größere Anzahl von Elektronen und dementsprechend flachere Bahnen.

Ich betrachte den durch die Bahnkrümmung auf die Umgebung (Äther?) ausgeübten Druck als die positive Elektrizität. In der Nähe der Valenzelektronen hat dieser Druck einen minimalen Wert, verhält sich also gegenüber dem Druck in der Nähe des Kernzentrums negativ. Die elektrische Leitfähigkeit eines Elements wächst also mit der Stärke des Druckgefälles (Potentialgefälles) zwischen seinem Schwerpunkt und seiner Peripherie.

Die Differenz zwischen Maximaldruck und Minimaldruck oder auch zwischen Mitteldruck und Minimaldruck wächst in dem gleichen Sinne wie die metallische Leitfähigkeit. Je geringer der Minimaldruck, um so größer ist also die metallische Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitung eines Atoms muß also an der Oberfläche stattfinden, also dort, wo der geringste Druck besteht. Nach Faraday besteht die Ursache des galvanischen Stromes darin, daß in den leitenden

Körpern Elektrizität von Atom zu Atom abgegeben werde. Nach dem vorhin gewonnenen Resultat setzen die Atome der guten Leiter dem Ausgleich des Druckes längs ihrer Oberflächen einen minimalen Widerstand entgegen. Die Atomoberflächen sind also der Sitz der elektrischen Ladungen.

Nicht nur der Atombau, sondern auch die Atomanordnung kommt bei der metallischen Leitung in Betracht, und zwar scheint die Anzahl der in den ersten äußeren Sphären ein Atom umgebenden Atome maßgebend zu sein.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht für die häufigsten Typen:

Typus	Punkte in der ersten Sphäre	Punkte in der zweiten Sphäre	Gesamtsumme in den beiden ersten Sphären	Vertreter
α_1	12	8	20	Au
β_1	12	6	18	Mg
α_2	4	12	16	Diamant
β_2	8	6	14	Alkalien

Die Edelmetalle haben die größte Gesamtsumme und mit dem Mg-Typus die größte Zahl in der ersten äußeren Sphäre; Diamant hat die kleinste Zahl in der ersten Sphäre [1].

Die elektrische Leitung des Graphits halte ich im wesentlichen für elektrolytisch [2].

§ 8. Das rotierende Elektron, das Urelement der Materie. Das uralte philosophische Postulat, die Materie auf eine Art von Urelementen zurückzuführen, wird nach meiner Ansicht durch die vorstehenden Resultate ein gutes Stück weitergeführt.

Einen Vortrag „Über das Wesen der Elektrizität", gehalten am 31. Oktober 1889 im naturwissenschaftlichen Verein zu Mülhausen i. Els., gedruckt mit dem Motto *Πάντα ῥεῖ*, schloß ich mit den Worten: „Unsere Frage nach dem Wesen der Elektrizität ist nunmehr auf die nach dem Wesen des Äthers und nach der Art seiner Spannungen zurückgeführt und mit dieser steht diejenige nach dem Wesen der Körpermoleküle in engstem Zusammenhang, d. h. die Frage, ob nicht etwa auch sie nur zusammengesetzte Systeme von Ätherwirbeln sind und somit alle Erscheinungen in physikalischer Hinsicht nur Bewegungsformen des für unser Vorstellungsvermögen wenigstens unentbehrlichen Äthers sind.

[1] Vgl. J. Beckenkamp, Über die Atomanordnung der kristallisierten Elemente. Verhandl. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1922, Sep.-Abz. S. 6.

[2] Vgl. J. Beckenkamp, Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1906, S. 12 ff.

Die Entscheidung über diese letztere Frage muß jedoch der Zukunft überlassen werden, und während die vorher zur Erklärung der physikalischen Erscheinungen (Magnetismus und Licht) angenommenen Schwingungsbewegungen jetzt wohl als bewiesen gelten dürfen, bleibt vorläufig diese »kinetische Theorie der Materie ein Traum und kann nichts anderes sein, bis sie die chemische Verwandtschaft, Elektrizität, Magnetismus, Gravitation und Massenträgheit zu erklären vermag« (W. Thomson 1881).“

Inzwischen scheinen von diesen Thomsonschen Forderungen nur noch die beiden letzteren, die Erklärung der Gravitation und Massenträgheit, übrig zu bleiben, die wohl für immer nur Postulate bleiben werden.

Die Bedeutung des Fortschrittes in der Auffassung über das Wesen der Kristalle erkennt man am besten, wenn man die 20 Jahre zurückliegende Literatur vergleicht. Damals war die Aufstellung von Potentialreihen und die Ermittlung der Konstanten das Endziel der maßgebenden Autoren: „Entwickelt man Reihen, so ist nicht einzusehen, wozu dann noch Strukturtheorien nötig wären“ [1], heute ist dies die damals als „phantastisch“ bezeichnete Strukturtheorie der Kristalle mit all den Folgerungen, die sich daraus ergeben.

Die Weite der Elektronenbahnen hängt ab von der „Temperatur“ im weiteren Sinne des Wortes, d. h. von dem Energiezustand des umgebenden Raumes. Auch die Lage des Epizentrums wird „thermischen“ Schwingungen unterworfen sein, die aber unterhalb $T = 0$ keineswegs aufhören. Die elektrisch neutrale Fläche n muß pulsieren, durch Interferenz müssen auf diesen Kurven mit minimaler Amplitude zustande kommen, auf welchen die Valenzelektronen besonders geringen Widerstand finden. Wächst die Intensität des äußeren Feldes, so nimmt auch die der Elektronenbewegung zu; bei Abnahme der äußeren Energie, geht auch die der Elektronenbewegung zurück und strahlt die überschüssige Energie wieder aus. Infolge sekundärer, auf die gegenseitigen Einflüsse der äußeren und inneren Elektronen zurückzuführenden Vorgänge werden die Verhältnisse komplizierter.

Den Versuch, die Quantentheorie auf die Gesetze der klassischen Physik — Wellen und Interferenz — zurückzuführen, machte ich bereits in einem Aufsatz „Die Atomabstände in den Kristallen der Kieselsäure“ vom 5. August 1926 [2].

[1] Vgl. ZS. f. Krist. **42**, 513, 1906.

[2] Gedruckt in der „Fränkischen Vereinsdruckerei“ zu Würzburg.

„Den Wellendruck in Verbindung mit dem System der stehenden Wellen kann man als eine gequantelte Gravitation betrachten[1].“

§ 9. Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie zwei weitere Grundprinzipien der anorganischen Erscheinungen. Ein Parallelepipedon, dessen Kantenlängen gegeben sind, dessen Winkel aber unveränderlich sind, kann bis zu einer Geraden deformiert werden, ein dreiseitiges Prisma mit basischen Endflächen zu einer Ebene; das Tetraid mit gegebenen Kantenlängen ist absolut starr. Ein tetraidisches System bildet ein starres Gerüst im Bau der Kristalle.

Die Seitenlängen der Tetraide werden durch die Abstände von Knotenpunkten stehender Wellen bestimmt, welche sich innerhalb eines Kristalls und seiner näheren Umgebung infolge der Bewegung besonders der inneren Elektronen bilden.

Von zwei verschiedenartigen Atomen ausgehende stehende Wellen können sich nur dann gegenseitig binden, wenn die von beiden erzeugten Knotensysteme, sei es genau, sei es nur annähernd genau, zur Deckung gebracht werden können; ich bezeichnete diese Erscheinung als Resonanz[2]. Bei unvollkommener Resonanz vermögen sich zwei oder mehrere Systeme gegenseitig anzupassen.

Je vollkommener die Resonanz erfüllt wird, um so größer ist die bei der Kristallisation nach außen abgegebene kinetische Energie. Dies entspricht dem „zweiten Hauptsatz“ der mechanischen Wärmetheorie. Wäre die Erde von einem wärmeren Raume umgeben, dann müßte dieser Satz eine Umkehrung erfahren.

Der erste und zweite Hauptsatz und die Astasie sind die Grundpfeiler der anorganischen Naturerscheinungen.

Die vorstehende Abhandlung enthält eine Erweiterung der mechanischen Wärmetheorie, welche Clausius nur auf gasförmige Körper angewandt hat, auf die festen Körper.

---

[1] Gedruckt in der „Fränkischen Vereinsdruckerei“ zu Würzburg, S. 10.

[2] Vgl. J. Beckenkamp, Leitfaden der Krist. § 115. Kineto-elektromagnetische Theorie der Kristalle, S. 404 ff.

Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des Kohlenstoffstahls.

I. Teil.

Von N. Seljakow und G. Kurdjumow (röntgenographischer Teil) **und N. Goodtzow** (metallographischer Teil) **in Leningrad.**

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1927.)

Es wurde im gehärteten Kohlenstoffstahl die Existenz einer zentriert-tetragonalen Struktur nachgewiesen, die sich von derjenigen des α-Eisens wenig unterscheidet; das Achsenverhältnis dieser Struktur ändert sich mit der Temperatur der Härtung und mit dem Gehalt des Kohlenstoffs. Das abgeschreckte reine Eisen hat dieselbe Struktur wie das elektrolytische Eisen. Die Verwaschenheit der Linien des Martensits wird nicht nur durch die mögliche Verkleinerung der Kristallkörnchen während des Härtungsprozesses, sondern auch durch andere Faktoren bedingt, welche in der Arbeit erwähnt werden. Der Natur des zentriert-tetragonalen Gitters wird als einer eigentümlichen festen Lösung des Kohlenstoffs in α-Eisen eine Deutung gegeben. Das Auftreten einer zentriert-tetragonalen Struktur wird sowohl mit den Versuchen von Portevin und Garin und anderer Autoren, als auch mit Bains Vorstellung über den Mechanismus der Umwandlung des γ- in α-Eisen zusammengestellt.

1. Der Zweck der Arbeit und der Stand des Problems.

Die Arbeit hatte den Zweck, die mit der Wärmebehandlung (Härten und Anlassen) des Kohlenstoffstahls verbundenen strukturellen Änderungen eingehend zu untersuchen. Bis zur letzten Zeit blieb der wohlbekannte Vorgang der Härtung des Stahls trotz einer großen Anzahl von Arbeiten unverständlich. Praktisch hat die Technik den Prozeß seit langer Zeit beherrscht. Was seine Deutung betrifft, so blieb hier ein weiter Spielraum für verschiedenste Hypothesen. Der beste Ausdruck für den gegenwärtigen Stand des Problems ist die vor kurzem von Sauveur[1] veröffentlichte Umfrage, welche vorgenommen wurde, um die Meinung von 29 hervorragenden Metallurgen zu erfahren. Aus den 23 erhaltenen Antworten sowie aus der persönlichen Meinung von Sauveur erkennt man, wie widerspruchsvoll die Ansichten verschiedener Gelehrten über den Vorgang der Stahlhärtung sind.

Im Jahre 1922 wurde von Westgren[2] die Existenz zweier Strukturformen — nämlich α und γ — des Eisens statt der vier Formen α, β, γ und δ nachgewiesen. Dabei hat es sich gezeigt, daß das α-, β- und

[1] A. Sauveur, Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Ing. **73**, 859, 1926.

[2] A. Westgren and G. Phragmen, Journ. Iron Steel Inst. **1**, 241, 1922; **1**, 159, 1924.

δ-Eisen ein raumzentriertes kubisches Gitter mit dem Parameter 2,86 Å (für das α-Eisen) hat. Das γ-Eisen hat ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit dem Parameter 3,63 Å. Die Röntgenogramme des unter 760° C gehärteten Kohlenstoffstahls (0,8 und 1,25 % C) ergaben verwaschene Linien des α-Eisens mit einem Parameter, der etwas größer als 2,86 Å war. Die Verwaschenheit der Linien hat Westgren zu der Meinung veranlaßt, daß Martensit einen nahezu amorphen Stoff darstellt. Außer den Linien des α-Eisens wurden an denselben Stahlprobestücken auch diejenigen des γ-Eisens beobachtet.

Die Untersuchung der Austenitstähle hat Westgren zu der Vorstellung geführt, daß der Austenit als eine feste Lösung des Kohlenstoffs mit γ-Eisen anzusehen ist, in welcher die Kohlenstoffatome zwischen denjenigen des Eisens liegen, ohne ein Gitter zu bilden.

Ausführlicher wurde die Struktur der Austenitstähle von Wever[1] erforscht, welcher die Schlüsse von Westgren völlig bestätigt fand.

Es müssen auch die Untersuchungen von Wever[2] über die Löslichkeit des Kohlenstoffs in α-Eisen erwähnt werden, welche gezeigt haben, daß die Größe des Parameters des α-Eisens vom Gehalt des Kohlenstoffs nicht abhängt.

Die vorliegende Arbeit wurde von uns im Jahre 1925 ausgeführt, und es wurde in erster Linie das Härten des Stahls mit 0,6 und 0,8 % C-Gehalt bei einer Temperatur von 900° C untersucht[3]. Auf den Röntgenogrammen konnte man die verwaschenen Linien des α-Eisens sehen. Ihre genaue Lage konnte nicht bestimmt werden, es ließ sich aber vermuten, daß man es hier mit einer festen Lösung von Kohlenstoff im α-Eisen zu tun hat. Aus den mit Hilfe des Kochschen Mikrophotometers erhaltenen Aufnahmen konnte man die Linienbreite $2h$ bestimmen und daraus nach der Formel[4]

$$2h = 2 \cdot \frac{\sqrt{3 \ln 2}}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{D \cos \frac{\theta}{2}}$$

die mittlere Größe des Kristalls D berechnen. Es ergab sich $D = 200$ Å.

[1] F. Wever, ZS. f. Elektrochem. **30**, 376, 1924.
[2] F. Wever, Naturwiss. **13**, 49, 1925 u. ZS. f. Elektrochem. **30**, 376, 1924.
[3] N. Seljakow, N. Goodtzow and G. Kurdjumow, Rep. Leningrad Phys.-techn. Labor. 1926, S. 73.
[4] N. Seljakow, ZS. f. Phys. **31**, 439, 1924.

Im Mai 1926 erschien die Arbeit von Fink und Campbell[1], in welcher zum erstenmal die zentriert-tetragonale Struktur in den Legierungen Kohlenstoff–Eisen nachgewiesen wurde. Und zwar wurde, nach Fink und Campbell, in einem in Wasser bei 940° C gehärteten Probestücke mit 1,5 % Kohlenstoffgehalt ein zentriert-tetragonales Gitter mit dem Achsenverhältnis 1,06 und mit den Parametern 3,02 Å und 2,85 Å gefunden. In anderen Fällen konnte eine einseitige Verbreiterung der Linien beobachtet werden.

Alle von uns betrachteten Arbeiten, mit Ausnahme der letzten Arbeit von Fink und Campbell, führen also zu der Annahme, daß sich im Martensit das Eisen entweder im Zustand des α-Eisens oder in einem ihm verwandten Zustand befindet, welch letzterer durch den Charakter der festen Lösung des Kohlenstoffs in α-Eisen bestimmt wird.

2. Das Material, die Herstellung, Wärmebehandlung und das Kleingefüge der Probestücke.

a) Die untersuchten Probestücke waren aus reinem Kohlenstofftiegelstahl folgender Zusammensetzung hergestellt worden (s. Tab. 1).

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung des Stahls.

Bezeichnung des Stahls	C %	Mn %	Si %	S %	P %
Nr. 8	0,84	0,15	0,29	0,025	0,020
„ 10	1,02	0,17	0,20	0,032	0,012
„ 12	1,18	0,19	0,21	0,035	0,016

Vor der Verfertigung wurden alle drei Stahlstücke ausgeglüht und einer langsamen Abkühlung unterworfen.

b) Um eine Untersuchung sowohl auf mikroskopischem Wege als auch mit Hilfe der Röntgenanalyse zu ermöglichen, wurden die Probestücke ursprünglich in Form von dünnen Stäben von 1 mm Durchmesser hergestellt (s. Fig. 1).

Um mit größeren Probestücken zu arbeiten und eine möglichst große Annäherung der mikroskopischen Analyse an diejenige mit Röntgenstrahlen zu erzielen, wurde den Probestücken die in der Fig. 2 dargestellte Form gegeben, wobei die Größe der untersuchten polierten Fläche $6 \times 9\,\text{mm}^2$ betrug.

[1] W. Fink and E. Campbell, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., May 1926.

c) Die Erwärmung der Probestücke für das Härten wurde in einem Heraeusschen Ofen von horizontalem Typus durchgeführt. Zur Vermeidung des Kohlenstoffverlustes wurden Salzbäder in Form von Röhren von 10 mm Durchmesser und 30 mm Länge angewandt. Die bearbeiteten Probestücke wurden in diese Röhren eingeführt, und die letzteren mit einem Gemische der (aus einer Lösung gefällten) Salze $BaCl_2$ und NaCl im Verhältnis 2 zu 1 gefüllt; dann wurden diese in die Röhre des bis zur Temperatur der Härtung geheizten Heraeusofens eingeführt. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem thermoelektrischen Pyrometer Pt + Pt — Rh gemessen.

Auf der Temperatur der Härtung wurden die Probestücke 20 Min. lang gehalten; dann wurde das Salzbad aus dem Ofen entfernt und sein

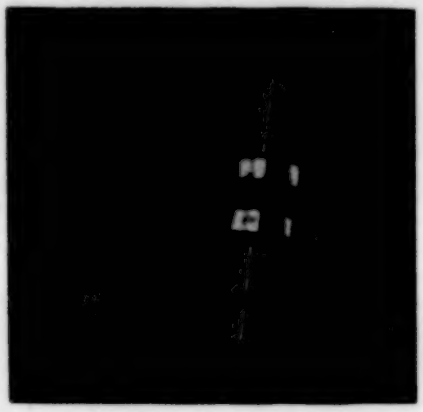


Fig. 1. Ein Probestück in Form eines Stäbchens.

Fig. 2. Ein poliertes Probestück.

Inhalt in ein dicht an den Ofen gestelltes Gefäß mit Wasser (20° C) ausgegossen. Bei einem solchen Härtungsverfahren wurde weder eine Oxydation noch — um so mehr — ein Kohlenstoffverlust an der Oberfläche der Probestücke beobachtet.

d) Nach der Abkühlung wurde das Probestäbchen in zwei Teile zerbrochen; der eine Teil wurde zur Untersuchung mit Röntgenstrahlen, der andere zur Untersuchung der Härte und der Mikrostruktur verwandt. Zwischen dem Härten und der Aufnahme der Mikrostruktur verflossen niemals mehr als 24 Stunden. Die geschliffenen Probestücke dagegen wurden einer mikroskopischen Analyse und danach einer Röntgenanalyse unterworfen.

Die Prüfung der Härte geschah mit Hilfe eines Herbertschen Pendels von 4 kg Gewicht, das auf der Basisfläche der Stäbchen oder entsprechend auf der polierten Fläche der geschliffenen Probestücke aufgestellt wurde.

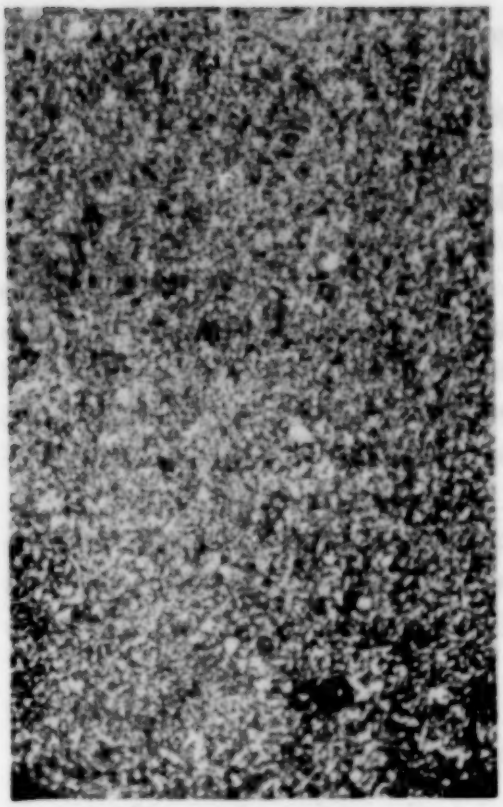


Fig. 3. Kleingefüge des Stahls Nr. 8 nach Abschrecken und Anlassen auf höchste Temperatur (650°). Vergr. 530.

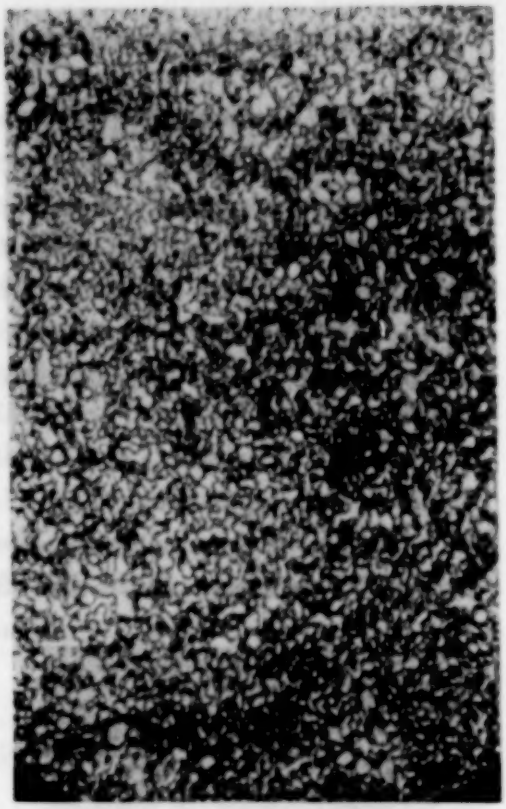


Fig. 4. Kleingefüge des Stahls Nr. 10 nach derselben Behandlung. Vergr. 530.

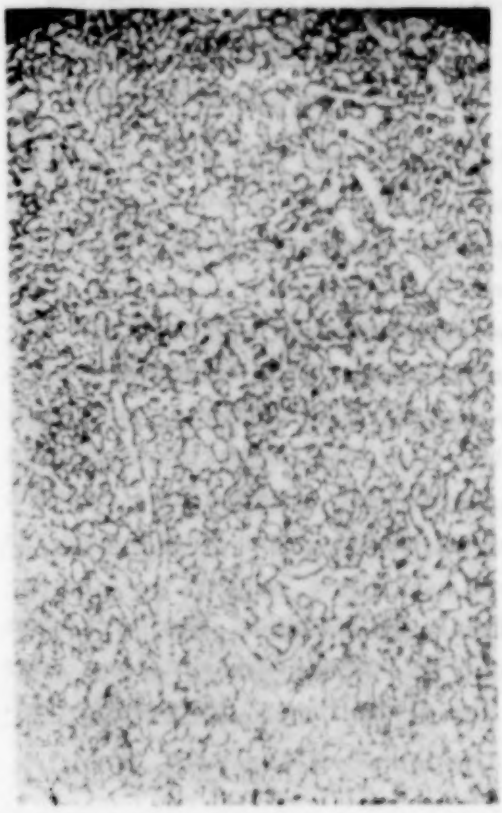


Fig. 5. Kleingefüge des Stahls Nr. 12 nach derselben Behandlung. Vergr. 530.

Fig. 6. Kleingefüge des Stahls Nr. 8 abgeschreckt von 1000° in Form eines Schliffes. Vergr. 530.

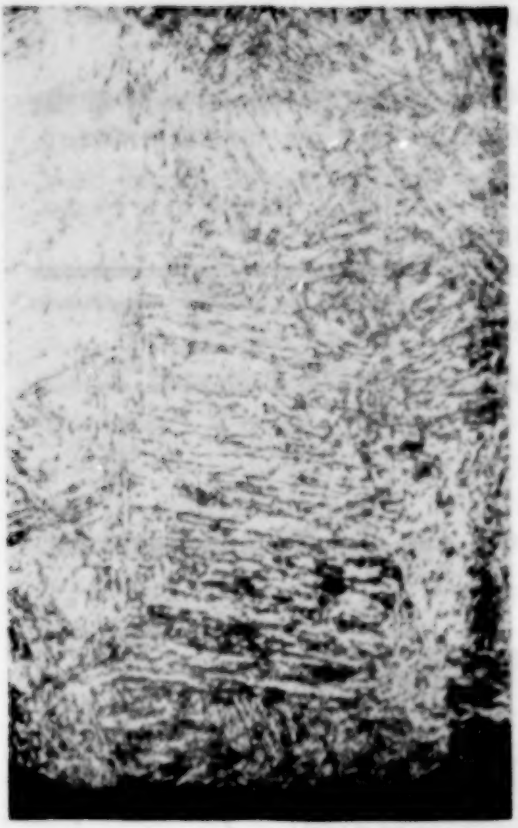


Fig. 7. Kleingefüge des Stahls Nr. 8 abgeschreckt von 1100° in Form eines Stäbchens. Die Aufnahme entspricht einer nahe an der Seitenfläche des Stäbchens gelegenen Stelle seines Querschnittes. Vergr. 530.

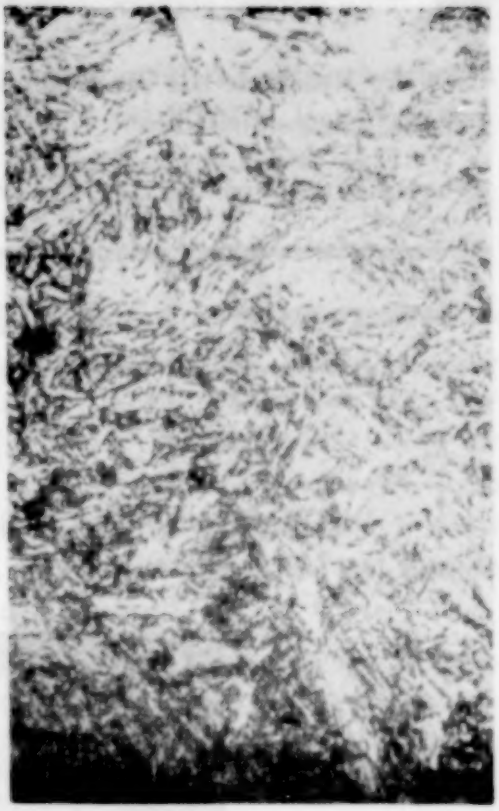


Fig. 8. Kleingefüge des Stahls Nr. 10 abgeschreckt von 1000° in Form eines Schliffes. Vergr. 530.

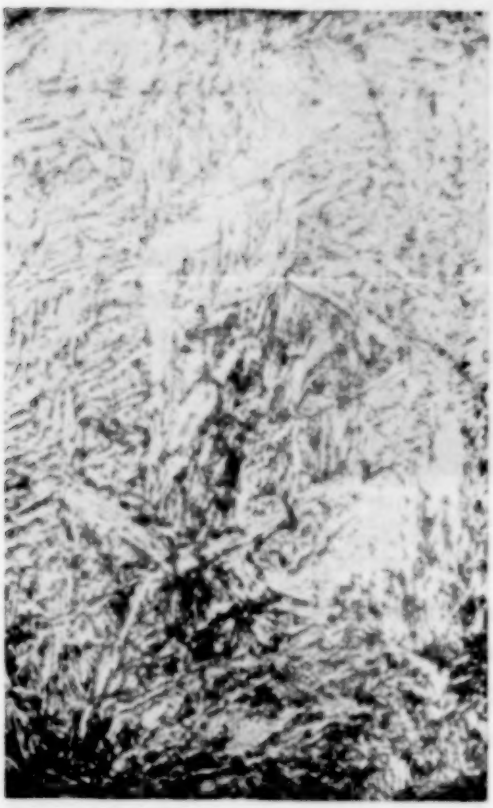


Fig. 9. Kleingefüge desselben Stahls abgeschreckt von 1100° in Form eines Schliffes. Vergr. 530.

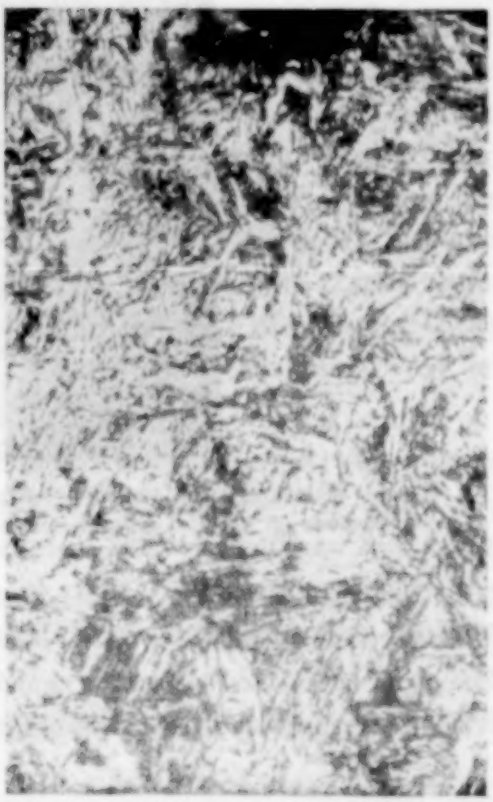


Fig. 10. Kleingefüge des Stahls Nr. 12 abgeschreckt von 1000° in Form eines Schliffes. Vergr. 530.

Die Resultate der Messungen der Härte (time Hardness) sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Die mit Hilfe des Pendels gefundene Härte der Probestücke nach dem Härten.

Bezeichnung des Stahls	Härte des Stäbchens, abgeschreckt von 1100° C	Härte des Schliffes, abgeschreckt von	
		1000° C	1100° C
Nr. 8	78—80	90	90
„ 10	88	88	84
„ 12	88	91	87

e) Die Kleingefüge der Stähle sind auf den Mikrophotogrammen (Fig. 3 bis 11) dargestellt.

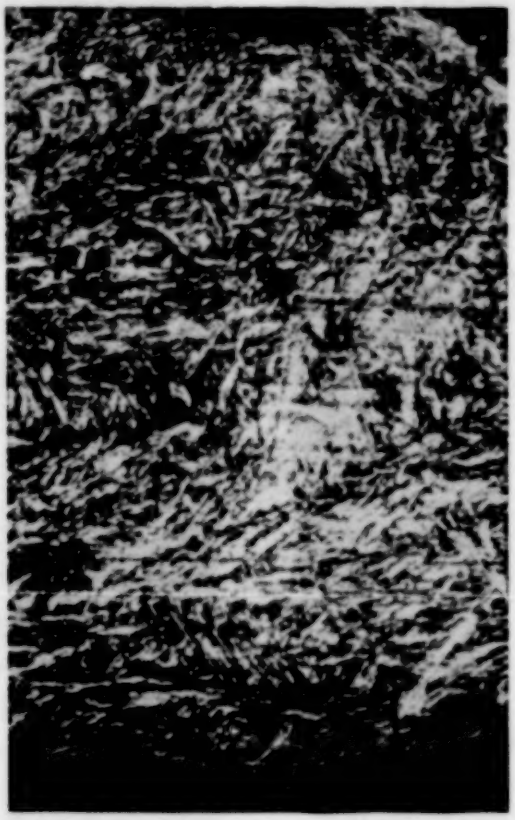


Fig. 11. Kleingefüge desselben Stahls abgeschreckt von 1100° in Form eines Stäbchens. Aufgenommen ist der Teil des Querschnittes, der an die äußere Zylinderfläche angrenzt. Vergr. 530.

Bei der Untersuchung der Erscheinungen, welche im Stahl beim Anlassen vor sich gehen, wurde dieselbe Form der Probestücke verwendet. Die Operation des Anlassens wurde mittels Erwärmung in einem elektrischen Widerstandsofen durchgeführt, wobei die Temperatur mit einem

thermoelektrischen Pyrometer gemessen wurde. Auf der vorgeschriebenen Anlaßtemperatur wurden die Probestücke 15 bis 20 Min. lang gehalten. Nach dem Anlassen wurden die Stäbe in der Luft abgekühlt.

3. Die Methoden der Untersuchung.

Wie bereits erwähnt, ist für die Röntgenogramme des gehärteten Stahls mit Martensitstruktur die Verwaschenheit der Linien charakteristisch. Dieser Umstand erschwert die Bestimmung der Lage der Linien und folglich auch des Parameters des Kristallgitters. Nun ist aber in diesem Falle eine möglichst große Genauigkeit erwünscht, denn die beobachtete Änderung des Parameters ist sehr unbedeutend; diese Änderung bildet eben den wichtigsten Punkt der Untersuchung, denn sie weist auf das Vorhandensein einer festen Lösung hin.

Um in der Bestimmung der Lage der Linien eine größere Genauigkeit zu erzielen, ist es notwendig, denjenigen Anteil der Linienbreite, der nicht durch die Natur des gehärteten Stahls, sondern durch die experimentellen Verhältnisse bedingt wird, möglichst herabzudrücken. Die Verminderung dieses Anteils würde außerdem eine genauere Messung der durch die Struktur des gehärteten Stahls verursachten Verbreiterung der Linien ermöglichen. Einer von uns[1] hat den Einfluß der Größe des Bündels der Röntgenstrahlen und der Dicke des Probestückes (Objektes) auf die Linienbreite in den Debye-Scherrerschen Röntgenogrammen quantitativ untersucht. Die Linienbreite wird hauptsächlich durch die folgenden drei Faktoren bedingt: 1. die Breite der ersten Öffnung der Blende, 2. die Höhe des beleuchteten Teiles des Objekts und 3. die Dicke des Objekts. Die Dicke der zweiten (dem Objekt nächsten) Öffnung der Blende übt keinen Einfluß auf die Linienbreite aus. Es wurden Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe man die für die gewünschte Linienbreite nötigen Dimensionen der Blende berechnen kann. Der Einfluß der Dicke des Objekts ist bei einem divergenten Bündel bedeutend kleiner, als bei einem parallelen Bündel.

Die Rechnungen haben gezeigt, daß es vorteilhafter ist, eine Blende mit zwei zueinander senkrechten Spalten zu verwenden, von denen der erste (d. h. der dem Brennpunkt der Röhre nähere) schmälere Spalt dem Objekt parallel und der zweite senkrecht steht. Wir benutzten folgende Spalte: Erster Spalt: Breite 0,15 bis 0,30 mm, Höhe 1,4 mm. Zweiter

[1] G. Kurdjumow, ZS. f. Phys. **43**, 921, 1927.

Spalt: Breite 0,6 mm, Höhe 2 mm. Die übrigen Abmessungen der Kammer sind in der Fig. 12 angegeben.

Bei einer Breite des ersten Spaltes von 0,15 mm ergab sich auf einem Röntgenogramm des ausgeglühten Stahles die am Komparator gemessene Breite der $K\alpha$-Linie des Eisens für die Fläche (110) gleich 0,15 mm. In dieser Größe ist auch der Dublettabstand $K_{\alpha_2} - K_{\alpha_1}$ einbegriffen, welcher bei der benutzten Kammer 0,05 mm betrug. Die Linien mit größeren Winkeln waren breiter, was zum Teil einer etwas größeren Wirkung der Breite des Objekts, hauptsächlich aber der Zunahme des Dublettabstandes zuzuschreiben ist, welch letzterer mit dem Tangens des Reflexionswinkels wächst. Die Breite der letzten Linie, für die der Dublettabstand 0,3 mm betrug, war gleich 0,5 mm.

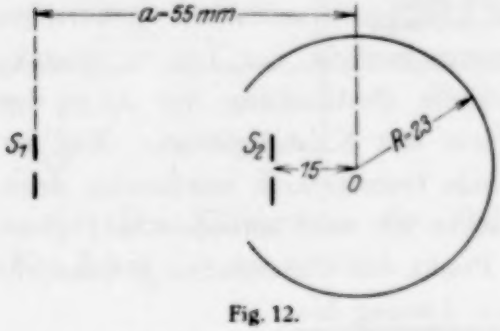


Fig. 12.

Mit einer solchen Anordnung der Blende wurde die erste Reihe der Probestücke photographiert (Stahl Nr. 8, Härtung bei 900° und Anlassen).

Es muß hier bemerkt werden, daß eine Verengerung der Spalten zu einer Vergrößerung der Belichtungszeit führt. Bei nachfolgenden Aufnahmen war die Breite des ersten Spaltes gleich 0,3 mm.

Einige Probestücke wurden gleichzeitig mit normalen Probestücken [1] photographiert. Das untersuchte und das normale Probestück wurden aneinandergeklebt und zwischen ebenen gläsernen Flächen gewalzt, um zu erzielen, daß sie eine gemeinsame Achse erhielten. Damit jedes der

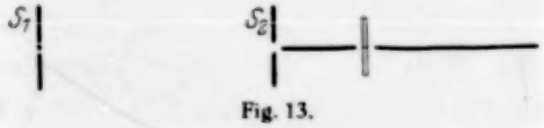


Fig. 13.

beiden Probestücke nur sein eigenes Bild auf dem Film lieferte, wurde das Bündel durch eine Ebene halbiert. Das Probestück wurde im Zentrum der Kammer aufgestellt, und zwar so, daß der Schnitt in die Halbierungsebene fiel (Fig. 13). Als Material für die Halbierungsebene diente ursprünglich Aluminium. Das Aluminium lieferte aber seine eigenen Linien auf dem Röntgenogramm und wurde deshalb durch eine dichte Pappe von 0,5 mm Dicke ersetzt. Die Pappe hat aber den Mangel, daß

[1] Über normale Probestücke siehe unten S. 396.

sie eine starke Diffusion des Lichtes bewirkt, welche die schwachen Linien verschleiert. Die Ebene wurde durch vier Füße gehalten, deren Schatten auf dem Rande einiger Röntgenogramme sichtbar sind.

Statt des zweiten Spaltes wurde einfach eine runde Öffnung von 2 mm Durchmesser benutzt. Die auf diese Weise erhaltenen Aufnahmen lieferten unmittelbar das Bild der Linienverschiebung. Diese Verschiebung wird aber nur in dem Falle der Wirklichkeit entsprechen, wo die Flächen der beiden zusammengeklebten Probestücke sich gegenseitig fortsetzen. Deshalb ist es von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß der Durchmesser beider Probestücke der gleiche ist. Vor dem Zusammenkleben wurde dieser Durchmesser mit einem Mikrometer gemessen; der Unterschied überschritt nicht 1 %.

Bei der Untersuchung der in Form von Schliffen hergestellten Probestücke benutzten wir ebenfalls ein divergentes Bündel. Die Röntgenogramme müssen in diesem Falle im allgemeinen sehr verwaschene Linien ergeben. Für jeden Ablenkungswinkel Θ läßt sich aber eine solche Lage des Schliffes finden, bei welcher eine fokussierende Wirkung eintritt. Diese Lage bestimmt sich aus der folgenden Formel, welche sich aus geometrischen Betrachtungen ableiten läßt:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\sin\Theta}{\frac{\Re}{a} + \cos\Theta}.$$

Hier bezeichnet α den Winkel zwischen dem Schliff und der Richtung des primären Strahlenbündels, $\Re$ den Radius der Kammer, a den Abstand des Objekts von dem ersten (vom Brennpunkt der Röhre) Spalt.

Wir benutzten dieselben Abmessungen der Spalte, wie im Falle zylindrischer Objekte. Dies ergab eine Divergenz des Bündels von etwa 3°. Die Länge des beleuchteten Teiles des Objekts in der zur Achse der Kammer senkrechten Ebene war ungefähr 3 mm. Bei einer solchen Anordnung mußte jede Linie einzeln aufgenommen werden, dafür aber konnte man bei verhältnismäßig kurzer Belichtungszeit sehr scharfe Linien erhalten.

Zur Bestimmung der Linienverschiebung war es nötig, das untersuchte Probestück gleichzeitig mit dem normalen Probestück zu photographieren. Beim Zusammenkleben der Probestücke war es wichtig, dafür zu sorgen, daß die Schliffe dieselbe Ebene hatten. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde eine genaue Messung der Breite der Linien vorgenommen, denn hier konnte man den Einfluß der von der Struktur der

Objekte unabhängigen Faktoren bis zur erwünschten Größe herabmindern, ohne gleichzeitig die Belichtungsdauer stark zu vergrößern.

Um ein volles Bild vom Schliff zu erhalten, wurden von uns zwei einander parallele Spalte benutzt.

4. Apparatur.

Die Spannung wurde einer Induktoranlage mit Quecksilberunterbrecher entnommen. Als Quelle der Röntgenstrahlen diente eine Siegbahn-Haddingsche Röhre mit eiserner Antikathode. Das Auspumpen geschah mit Hilfe einer Ölluftpumpe und zweier hintereinander geschalteten Quecksilberpumpen (Langmuir). Um ein stabiles Regime der Röhre zu haben, wurde die letztere durch einen Hahn mit dem Vorvakuum in Verbindung gesetzt; durch einen anderen Hahn wurde die Röhre mit den Quecksilberpumpen verbunden. Das Regime der Röhre wurde mit Hilfe dieser beiden Hähne reguliert. Mit einer solchen Anordnung konnte die Röhre mehrere Stunden lang funktionieren, ohne das Regime zu ändern. Die Ölpumpe wurde in diesem Falle nur zum vorläufigen Evakuieren der Röhre benutzt.

5. Resultate der Untersuchung.

a) Der erste Teil der Arbeit, welcher im Jahre 1925 ausgeführt wurde, hatte den Zweck, den Einfluß der Härtung auf den Gitterparameter und auf die Breite der Linien und außerdem die Änderung dieser Größen mit der Temperatur des Anlassens zu untersuchen. Als Material wurde der Stahl Nr. 8 gewählt. Die Probestücke[1] wurden bei 900° C gehärtet. Ein Teil davon wurde bei verschiedenen Temperaturen von 100 bis 550° C in Intervallen von 50° angelassen. Die Reihe endigte mit einem ausgeglühten Probestück.

Um die Änderung des Parameters zu bestimmen, wurde der Abstand zwischen den symmetrischen Linien der Fläche (110) gemessen. Die Fig. 14 zeigt die Änderung dieses Abstandes mit der Erhöhung der Anlaßtemperatur.

Die Kurve ergibt eine ausgeprägte Änderung im Intervall 200 bis 350° C. Die Differenz der Abstände der Linien im gehärteten und ausgeglühten Stahl entspricht einer Änderung des Parameters um 0,01 Å. (Einem kleineren Abstand entspricht ein größerer Wert des Parameters.)

[1] Alle Probestücke hatten zylindrische Form.

Zur Messung der Breite wurden die Linien von der Fläche (110) im Kochschen Mikrophotometer photographiert, welches die Intensität der Linien in Form einer Kurve wiedergab. Als Linienbreite wurde der Abstand zwischen denjenigen Punkten der Kurve angenommen, deren Ordinaten die Hälfte der maximalen Ordinate betragen. Die Resultate sind in der Fig. 15 wiedergegeben.

Die Härtung ergab eine Verbreiterung der Linien um 0,3 mm (0,013 Radiane) im Vergleich zu denjenigen des ausgeglühten Probestückes. Schreibt man die Verbreiterung nur der Feinkörnigkeit zu, so ergibt sich die berechnete Größe der Kristallkörnchen gleich 200 Å.

b) Falls die Vergrößerung des Parameters durch die Anwesenheit einer festen Lösung des Kohlenstoffs in α-Eisen bedingt wird, muß man erwarten, daß die Verschiebung der Linien um so größer wird, je mehr Kohlenstoff aufgelöst ist. Aus diesem Grunde wurden für weitere Untersuchungen Probestücke des Stahles ausgewählt, die 0,8, 1 und 1,2 % Kohlenstoff enthielten und bei 900, 1000 und 1100° C gehärtet wurden.

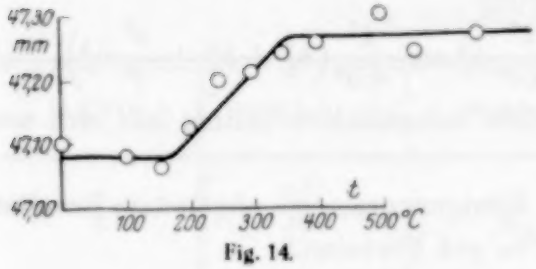


Fig. 14.

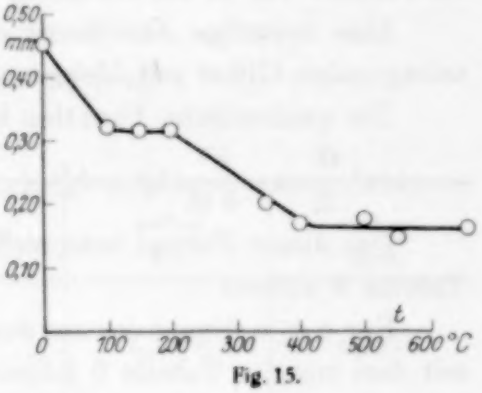


Fig. 15.

Die Probestücke wurden sowohl in zylindrischer Form als auch in Form von Schliffen verwendet. Die Mehrzahl der Probestücke wurde gleichzeitig mit dem normalen Probestück aufgenommen, da aber der Schleier von der Ebene die schwachen Linien verdunkelte, wurden nachher die Probestücke auch ohne das normale Probestück photographiert. Als normale Probestücke wurde ausgeglühter Stahl mit 0,8 und 1 % Kohlenstoffgehalt benutzt. Die ausgeglühten Probestücke wurden gleichzeitig mit elektrolytischem Eisen photographiert, wobei sich zeigte, daß der Parameter im ausgeglühten Stahl derselbe ist, wie im elektrolytischen Eisen.

Die Röntgenogramme eines bei 900° gehärteten Stahlprobestückes und diejenigen eines normalen Probestückes haben gezeigt, daß die Linie (110) in der Richtung kleinerer Winkel und die Linie (002) in

der Richtung größerer Winkel verschoben ist. Die Verschiebung der Linie (112) ist fast unmerklich. Bei der Vergrößerung des Parameters müßten wir dagegen eine Verschiebung aller Linien in einer Richtung — nämlich in der Richtung kleinerer Winkel — erwarten.

Die Röntgenogramme desselben Stahles, aber mit der Härtungstemperatur 1000 und 1100°, sowie diejenigen des Stahles mit größerem Kohlenstoffgehalt, ergaben ein Bild, das von dem eines raumzentrierten kubischen Gitters verschieden ist. Jeder Linie eines raumzentrierten kubischen Gitters entsprachen zwei Linien — eine stärkere und eine schwächere. Beim ersten Linienpaar war die stärkere in der Richtung kleinerer Winkel und die schwächere etwas in der Richtung größerer Winkel, im Vergleich zur Linie (110) des α-Eisens, verschoben. Von den Linien des zweiten Paares war, umgekehrt, die stärkere Linie sehr wenig in der Richtung größerer Winkel und die schwächere beträchtlich in entgegengesetzter Richtung verschoben. Beim dritten Linienpaar fiel die stärkere Linie mit der Linie (112) des Eisens fast zusammen, und die schwächere war in der Richtung kleinerer Winkel verschoben.

Eine derartige Anordnung der Linien entspricht einem zentrierten tetragonalen Gitter mit kleinem Achsenverhältnis.

Die quadratische Funktion lautet:

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2 + h_2^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}h_3^2 = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h_1^2 + h_2^2 + \frac{a^2}{c^2}h_3^2\right).$$

Das dieser Formel entsprechende Intensitätsverhältnis läßt sich aus Tabelle 3 ablesen [1].

Für $a < c$ stimmt das aus den Röntgenogrammen abgeleitete Resultat mit dem aus der Tabelle 3 folgenden gut überein.

Tabelle 3.

$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\lambda^2/4a^2}$	J	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\lambda^2/4a^2}$	J
011	$1+\frac{a^2}{c^2}$	2	112	$2+4\frac{a^2}{c^2}$	1
101					
110	2	1	121	$5+\frac{a^2}{c^2}$	2
			211		
002	$4\frac{a^2}{c^2}$	1	022	$4+4\frac{a^2}{c^2}$	2
			202		
020	4	2			
200			200	8	1

[1] Die in Tabelle 3 angeführten J-Werte dürfen nur zwischen zwei benachbarten Linien untereinander verglichen werden, also (011), (101) und (110); (002), (020) und (200) usw.

Auf den mit zylindrischen Probestücken erhaltenen Doppelaufnahmen sind die schwachen Linien schlecht sichtbar. Für diese Probestücke wurden deshalb die Winkelmessungen nach der absoluten Methode ausgeführt, d. h. die Lage der Linien wurde durch Messung der Abstände zwischen den symmetrischen Linien bestimmt.

Die Tabellen 4, 5 und 6 geben die berechneten und beobachteten Werte von $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ für folgende Probestücke: 4. ausgeglühter Stahl, 5. Stahl mit 1 % Kohlenstoffgehalt, gehärtet bei 1100°, und 6. Stahl mit 0,8 % Kohlenstoffgehalt, gehärtet gleichfalls bei 1100° (Röntgenogramme Fig. 19).

Bei der Berechnung wurde der Mittelwert der Wellenlänge der Linie gleich $\lambda_{K_\alpha Fe} = 1{,}934$ Å angenommen. Die Korrektion für die Dicke des Probestückes und die Divergenz des Bündels wurde auf Grund der Intensitätsverteilung in den Linien bei der Anwendung eines

Tabelle 4.

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$

$$a = 2{,}862 \text{ Å}.$$

Σh^2	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.
2	011 101 110	K_β	0,1876	0,1875
2	011 101 110	K_α	0,2284	0,2284
4	002 020 200	K_β	0,3752	0,3744
4	002 020 200	K_α	0,4568	0,4557
6	112 121 211	K_β	0,5627	0,5630
6	112 121 211	K_α	0,6852	0,6849
8	022 202 220	K_α	0,9136	0,9133

Tabelle 5.

1 % C. $t = 1100^0$.

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{,}1151\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{,}1042\,h_3^2.$$

$$a = 2{,}850\,\text{Å}. \quad c = 2{,}996\,\text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 1{,}051.$$

Σh^2	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ α-Fe
2	011	K_β	0,180	0,180	0,188
	101				
	110	K_β	0,189	0,189	
2	011	K_α	0,219	0,220	0,228
	101				
	110	K_α	0,230	0,231	
4	002	K_α	0,417	0,414	0,457
	020	K_α	0,460	0,460	
	200				
6	112	K_α	0,647	0,645	0,685
	121	K_α	0,680	0,678	
	211				

Tabelle 6.

0,8 % C. $t = 1100^0$.

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{,}1154\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{,}1087\,h_3^2.$$

$$a = 2{,}847\,\text{Å}. \quad c = 2{,}933\,\text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 1{,}030.$$

$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.
011	K_β	0,184	0,184
101			
110	K_β	0,189	0,189
011	K_α	0,224	0,224
101			
110	K_α	0,231	0,231
002	K_α	0,435	0,436
020	K_α	0,462	0,461
200			
112	K_α	0,666	0,664
121	K_α	0,685	0,684
211			

divergenten Bündels angenommen [1]. Die Messung der Abstände zwischen den Linien geschah für Probestücke des ausgeglühten Stahles auf einem

[1] G. Kurdjumow, ZS. f. Phys. **43**, 930, 1927.

Komparator und für gehärtete Probestücke teils auf einem Komparator, teils mit Hilfe eines Millimetermaßstabs. Um den aus der Ungenauigkeit der Einstellung des Objekts entspringenden Fehler möglichst zu vermindern, wurden Mittelwerte aus mehreren, mit voneinander unabhängigen Einstellungen des Objekts erhaltenen Röntgenogrammen genommen.

In den Tabellen fehlen die Werte von $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ für Linien, die der Linie (220) des Eisens entsprechen, denn wegen der starken Verwaschenheit dieser Linien war es unmöglich, ihre Lage zu bestimmen.

Außer den den zentrierten tetragonalen Gittern zugehörigen Linien sind auf den Röntgenogrammen des gehärteten Stahles solche Linien zu erkennen, die dem flächenzentrierten kubischen Gitter, dem Gitter des Austenits, angehören. Die Intensität dieser Linien wächst sowohl mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, als auch mit zunehmender Temperatur der Härtung. Die berechneten und beobachteten Werte von $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ sind in der Tabelle 7 wiedergegeben. Die letzte Linie der Fläche (222) war verwaschen, und deshalb ist der entsprechende Wert von $\sin^2\frac{\Theta}{2}$ in der Tabelle 7 nicht aufgeführt. Die erste Linie des Austenits fällt mit der Linie (011) und (101) des tetragonalen Gitters nahezu zusammen. Deshalb fallen beide Linien auch in einigen Röntgenogrammen fast zusammen, in anderen dagegen erscheinen die drei Linien völlig getrennt (1,2% C).

Tabelle 7.
1% C. $t = 1100^0$.
$a = 3{,}593$ Å.

Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.
3	K_α	0,217	0,218
4	K_α	0,290	0,289
8	K_α	0,580	0,580
11	K_α	0,797	0,797

Bei der Bestimmung der Parameter und deren Verhältnisse bei den in Form von Schliffen hergestellten Probestücken wurde die Lage der Linien nach der Methode der relativen Messungen bestimmt; es wurden, mit anderen Worten, die Verschiebungen der Linien im Verhältnis zu

denjenigen des normalen Probestückes gemessen. Dabei wurde der Parameter a des Eisens des normalen Probestückes gleich 2,862 Å angenommen. Ein Teil der Schliffe wurde ohne normale Probestücke photographiert. Nach diesen Aufnahmen konnte durch die Messung des Abstandes zwischen den Doppellinien nur das Achsenverhältnis genügend genau berechnet werden. Auf Grund vollständiger Messungen (wir geben hier nur zwei Tabellen einer vollen Berechnung der Röntgenogramme mit tetragonalem Gitter, nämlich Tabelle 5 und 6 wieder) kann man behaupten, daß der eine der beiden Parameter, nämlich die Kante der quadratischen Basis des Parallelepipedons, sich sehr wenig ändert und Werte annimmt, die nahe an 2,85 Å liegen[1]. Daß dieser Parameter in allen Fällen kleiner als derjenige des Eisens bleibt, läßt sich unmittelbar aus den Doppelaufnahmen ersehen, denn die Linien (110) und (020 und 200) sind immer in der Richtung größerer Winkel verschoben. Deshalb setzten wir, falls sich aus den Röntgenogrammen nur das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ berechnen ließ, die Größe a gleich 2,85 Å und berechneten daraus die Größe c. Die auf diese Weise berechneten Parameterwerte sind in der Tabelle 8 mit einem Stern gekennzeichnet.

Tabelle 8.

% C	t	c/a	c
1,2	1000°	1,058*	3,01
1,2	900	1,035*	2,95
1,0	1100	1,050	2,99
1,0	1000	1,040	2,96
1,0	900	1,029*	2,93
0,8	1100	1,031	2,94
0,8	1000	1,024	2,92

Tabelle 9.

1 % C. $t = 1000°$.

Nr.	c/a	Nr.	c/a
1	1,038	5	1,044
2	1,037	6	1,041
3	1,044	7	1,038
4	1,039		

Wie man aus der Tabelle 3 ersieht, muß das Verhältnis der Intensitäten der Linien (011 und 101) und (110), (200 und 020) und (002),

[1] In einer vorläufigen Mitteilung über diese Arbeit (Nature **119**, 494, 2. April 1927) wurde bei der Angabe der Werte der Parameter a und b des zentriert-tetragonalen Gitters der Wert 2,86 Å des Parameters des α-Eisens zugrunde gelegt.

(121 und 211) und (112) gleich 2 : 1 sein. Ganz ähnliche Verhältnisse der Intensitäten haben wir auf den Röntgenogrammen des Stahles Nr. 10 und Nr. 12 gefunden. Auf den Röntgenogrammen des Stahles Nr. 8 ist dagegen klar erkennbar, daß dies Verhältnis kleiner als 2 für das erste Linienpaar und größer als 2 für die beiden anderen Linienpaare ist. Das zeigt, daß die Linien des tetragonalen Gitters von denjenigen eines anderen Gitters verdeckt werden, welch letzteres dem Gitter des α-Eisens sehr ähnlich ist.

Der Vergleich der Röntgenogramme des gehärteten und des ausgeglühten Stahles zeigt, daß die Linien des gehärteten Stahles immer verwaschen sind. Dabei ist die Verwaschenheit der Austenitlinien viel kleiner als diejenige der Linien des tetragonalen Gitters.

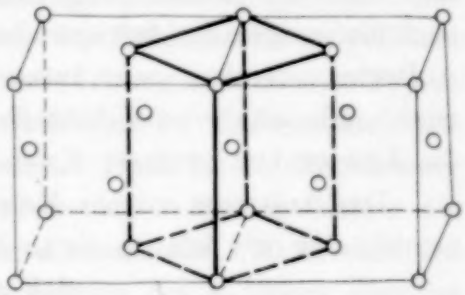


Fig. 16.

Die Linien auf den Röntgenogrammen des Stahles verlaufen nicht ununterbrochen und sind nicht von gleicher Intensität (es sind Punkte und einzelne Stücke der Linien erkennbar). Diese Erscheinung ist deutlich bei allen Linien des Austenits zu sehen. Bei den Linien des tetragonalen Gitters tritt die Erscheinung weniger deutlich auf, ganz deutlich dagegen auf den Röntgenogrammen des Stahles Nr. 12.

Besprechung der erhaltenen Resultate. Bei der Betrachtung der Röntgenogramme des Stahles von Martensitstruktur hat man zweierlei Erscheinungen zu erklären, nämlich erstens das Vorhandensein einer zentriert-tetragonalen Struktur und zweitens die Verwaschenheit der Linien.

Auf welche Weise könnte man den Ursprung des zentriert-tetragonalen Gitters im gehärteten Stahl erklären? Welches ist die Natur dieser Struktur?

Bain[1] gibt dieser Erscheinung folgende Erklärung: Das flächenzentrierte kubische Gitter kann als ein zentriert-tetragonales (s. Fig. 16) Gitter mit einem Achsenverhältnis 1,42 und mit Parametern 3,60 und 2,54 Å angesehen werden. Das raumzentrierte kubische Gitter kann man von diesem Standpunkt aus als Spezialfall eines Achsenverhältnisses 1 und mit den Parameterwerten 2,86 Å betrachten. Dann kann man sich den

[1] E. Bain, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., May 1926.

Mechanismus der Härtung des Stahles als Bildung einer Übergangsstruktur vorstellen, die ebenfalls zentriert-tetragonal ist, aber ein Achsenverhältnis zwischen 1,06 und 1 hat. Auch der Übergang des γ-Eisens in das α-Eisen wird von Bain als ein Prozeß vorgestellt, in welchem der eine Parameter von 3,60 bis 2,86 Å abnimmt und der andere von 2,54 bis 2,86 Å anwächst.

Der Umstand, daß im gehärteten Stahl kein vollständiger Übergang des γ-Eisens in das α-Eisen stattfindet, kann durch Anwesenheit des Kohlenstoffs in der zentriert-tetragonalen Struktur erklärt werden.

Betrachtet man die Röntgenogramme des Stahles Nr. 10 (Härtung bei 1100°) und besonders die des Stahles Nr. 12 (Härtung bei 1000°), so kann man eine ungleichmäßige Intensität sowohl der Linien des Austenits, als auch derjenigen der tetragonalen Struktur feststellen, welche von dem Auftreten einzelner sehr intensiver Punkte der Schwärzung begleitet wird. Als wahrscheinlichste Erklärung dieser Tatsache darf man wohl die Anwesenheit größerer Kristallkörnchen annehmen.

Das Auftreten solcher Kristallkörnchen im Austenit ist ganz naturgemäß, aber wie können sie in Martensit auftreten, wenn man annimmt, daß die Umwandlung in ungeordneter Weise geschieht? Während der sehr kurzen Dauer der Härtung hat der Prozeß der Rekristallisation keine Zeit, sich abzuspielen. Daraus folgt die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines geordneten Umwandlungsprozesses, wie es auch von Bain angenommen wird. Das folgende Schema (Fig. 17) des Umbaues der Austenitstruktur in eine zentriert-tetragonale Struktur, in welcher das Kohlenstoffatom in der Mitte der kleineren Fläche des tetragonalen Prismas bleibt, führt den ganzen Prozeß der Umwandlung der γ- in die α-Struktur auf eine Kontraktion in einer Richtung und eine Dilatation in zwei zur ersteren senkrechten Richtungen zurück, wobei die Lage des Kohlenstoffatoms relativ zu den Eisenatomen unverändert bleibt.

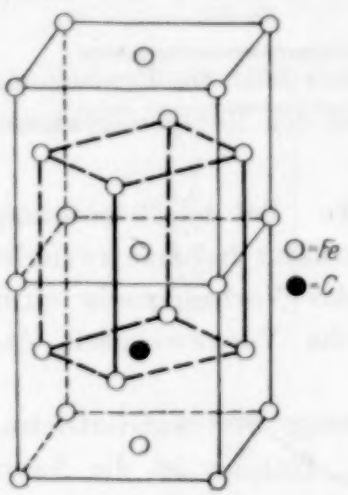


Fig. 17.

Es ist möglich, auch ohne nähere Betrachtung des Mechanismus der Umwandlung der γ- in die α-Struktur, eine andere Auffassung der uns interessierenden Frage auszusprechen. Vom Standpunkt der Röntgenanalyse können die festen Lösungen in zwei Typen eingeteilt werden.

Der erste Typus ist dann vorhanden, wenn das Atom des gelösten Stoffes dasjenige des Lösungsmittels im Gitter ersetzt. In diesem Falle ist das fremde Atom symmetrisch von Atomen des Lösungsmittels umgeben und je nachdem das erstere Atom ein größeres oder kleineres Volumen hat als die letzteren, dehnt sich das Gitter aus oder zieht sich zusammen, wobei seine Symmetrie bestehen bleibt.

Den zweiten Typus einer festen Lösung haben wir vor uns, wenn das Atom des gelösten Stoffes diejenigen des Lösungsmittels nicht ersetzt, sondern zwischen den letzteren Platz findet. Dann kann man sich zwei mögliche Fälle vorstellen: bei der Bildung der festen Lösung kann nämlich das Gitter des Lösungsmittels entweder seine Symmetrie behalten oder aber durch ein anderes mit kleinerem Symmetriegrad ersetzt werden. Betrachten wir als Beispiel die feste Lösung des Kohlenstoffs im γ-Eisen. Nach den oben angeführten Daten gehört diese Lösung zum zweiten Typus. Die wahrscheinlichste Lage des Kohlenstoffatoms im flächenzentrierten kubischen Gitter ist das Zentrum des Kubus. Dann ist die Einwirkung des Kohlenstoffatoms nach allen drei Achsen des kubischen Gitters die gleiche. Der Durchmesser des Kohlenstoffatoms ist 1,50 Å, der des Eisenatoms ist 2,48 Å [1], die Periode des Gitters des γ-Eisens aber ist 3,60 Å. Daraus erhellt, daß der Parameter des Gitters der festen Lösung des Kohlenstoffs im γ-Eisen denjenigen des Gitters des γ-Eisens übertreffen muß, was auch wirklich der Fall ist.

Nehmen wir nun den Fall der Härtung des Stahles.

Wie aus der physikalischen Metallurgie bekannt ist, läßt sich der Stahl nur dann härten, wenn die Temperatur der Härtung höher ist als der Übergangspunkt des α- in das γ-Eisen. Das heißt, daß wir es im Anfangsstadium des Härtungsprozesses mit einer festen Lösung des Kohlenstoffs im γ-Eisen zu tun haben. Bei der Härtung des Stahles strebt das γ-Eisen in das α-Eisen überzugehen, der Kohlenstoff aber, der sich unter normalen Bedingungen selbst bei hohen Temperaturen nicht im α-Eisen auflöst, bleibt wegen der großen Geschwindigkeit der Abkühlung zwischen den Eisenatomen verteilt. Bei langsamer Abkühlung dagegen muß sich Zementit, Fe_3C, ausscheiden. Es fragt sich nun, welches ist die Einwirkung des Kohlenstoffatoms auf das Gitter der Eisenatome, das sich bei der Härtung bildet. Betrachten wir den Fall eines geringen Kohlenstoffgehalts. Bei der Härtung geht das γ-Eisen in α-Eisen über. Ebenso wie im Falle einer festen Lösung des Kohlenstoffs im γ-Eisen,

[1] W. H. Bragg and W. L. Bragg, X-rays and crystal structure, S. 163, 1925.

wird auch in unserem Falle, wo das Eisen in die α-Form umgewandelt ist, das Kohlenstoffatom nicht das Eisenatom ersetzen (das Experiment ergibt eine Vergrößerung des Volumens bei der Härtung des Stahles). Die wahrscheinlichste Lage des Kohlenstoffatoms im Gitter des α-Eisens ist das Zentrum der Fläche (Fig. 18), in der Mitte zwischen den Eisenatomen, welche die Zentren der Kuben besetzen, in 1,43 Å Abstand von ihnen. Der Abstand desselben Kohlenstoffatoms von den nächsten in den Ecken der Fläche liegenden Eisenatomen ist beträchtlich größer, nämlich 2,01 Å. Daraus folgt, daß das Kohlenstoffatom einen starken Druck in der Richtung der in den Zentren der Kuben liegenden Eisenatome und keinen Druck in den dazu senkrechten Richtungen ausüben wird (die Summe der Radien der Atome Fe und C ist gleich 1,99 Å). Das Gitter einer solchen festen Lösung muß zentriert-tetragonal sein, wobei der eine Parameter größer und der andere kleiner als 2,86 Å sein muß, was auch tatsächlich beobachtet wird. Im Falle einer verhältnismäßig großen Kohlenstoffkonzentration (etwa 1 %), wenn ein Kohlenstoffatom auf je 8 bis 10 Elementarwürfel des zentrierten kubischen Gitters entfällt, muß der Prozeß natürlich in derselben Richtung wie auch im Falle einer geringen Konzentration verlaufen. Der Prozeß der Härtung des Stahles kann also als Bildung einer eigentümlichen festen Lösung des Kohlenstoffs im α-Eisen aufgefaßt werden.

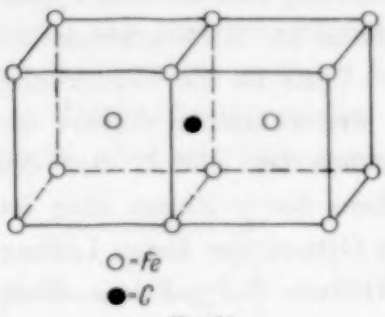


Fig. 18.

Eine solche feste Lösung ist unstabil, was sowohl durch die Kurven des Anlassens, als auch durch andere Daten, die das Verhalten der tetragonalen Struktur beim Anlassen betreffen, bestätigt wird.

Aus der Betrachtung der Tabelle 8 können wir den folgenden Schluß ziehen: das Achsenverhältnis nimmt mit der Erniedrigung der Temperatur der Härtung ab. Betrachten wir diese Erscheinung näher. Die Bedingungen der Härtung des kohlenstoffhaltigen Stahles sind: eine Erwärmung bis zu einer Temperatur, die den Umwandlungspunkt überschreitet, und eine nachherige schnelle Abkühlung, wobei die Geschwindigkeit der Abkühlung für den Grad der Härtung maßgebend ist.

Die Arbeiten von Portevin, Garvin, Chevenard[1] und anderer Autoren haben gezeigt, daß mit der Vergrößerung der Abkühlungs-

[1] A. Portevin and M. Garvin, Journ. Iron and Steel Inst. **1**, 469, 1919. P. Chevenard, Revue de Métall. **16**, 17, 1919.

geschwindigkeit der Umwandlungspunkt Ar_1 sich erniedrigt, und daß sich bei einer gewissen Geschwindigkeit der Punkt Ar_1 in Ar_1' und Ar_1'' spaltet (die Temperatur des Punktes Ar_1'' liegt nahe an 300°). Diese Arbeiten haben ferner gezeigt, daß der Martensit in dem Falle auftritt, wenn der Umwandlungspunkt bis zu einer bei und unter 300° liegenden Temperatur sinkt. Außerdem wurde für Kohlenstoffstahl von Schneider[1] festgestellt, daß die Erhöhung der Härtungstemperatur ebenfalls zur Erniedrigung des Umwandlungspunktes führt.

Wir wollen nun diese Daten mit den von uns erhaltenen Resultaten zusammenstellen. Vor der Umwandlung lagern sich die Eisenatome in einem flächenzentrierten kubischen Gitter und als Resultat des vollen Umwandlungsprozesses erhalten wir ein raumzentriertes kubisches Gitter. Bei der Härtung unterkühlen wir die feste Lösung des Kohlenstoffs im γ-Eisen und zwingen den Umwandlungsprozeß, bei niedrigen Temperaturen vor sich zu gehen. Die mittlere Geschwindigkeit des Umwandlungsprozesses ist bei verschiedenen Temperaturen zweifellos verschieden. Sie muß mit der Erniedrigung der Temperatur abnehmen, und bei einer gewissen Temperatur ist sie praktisch gleich Null. Erniedrigt man den Umwandlungspunkt Ar_1'' bis zu dieser Temperatur, was man mit besonderen Stahlsorten erzielen kann, so findet der Prozeß überhaupt nicht statt. Deshalb kann es vorkommen, daß der bei einer niedrigen Temperatur begonnene Umwandlungsprozeß nicht Zeit hat, während der Abkühlung des Probestückes bis zu jener Temperatur zu Ende zu kommen. Je niedriger der anfängliche Umwandlungspunkt Ar_1'' liegt, desto früher muß der Prozeß stehen bleiben. Wir haben somit eine Verminderung des Achsenverhältnisses mit der Erniedrigung der Härtungstemperatur. Nach dem oben Gesagten erhöhen wir durch Erniedrigung der Härtungstemperatur den Umwandlungspunkt Ar_1'' und gestatten dem Prozeß, etwas weiter zu rücken. Da man aber dabei eine Verkleinerung des Achsenverhältnisses, d. h. eine allmähliche Annäherung an das raumzentrierte kubische Gitter erhält, so können wir folgern, daß die tetragonale Struktur eine Übergangsform im Prozeß der Umwandlung ist. Ein solcher Schluß kann sich freilich, auf Grund unserer Ergebnisse, nur auf den Fall einer schnellen Abkühlung beziehen, wo die Umwandlung im Punkte Ar_1'' geschieht.

Die Verwaschenheit der Linien kann durch verschiedene Gründe verursacht werden, von denen die wichtigsten die folgenden sind: 1. die

[1] W. Schneider, Stahl u. Eisen **42**, 1577, 1922.

Kleinheit der Martensit-Kristallkörnchen, 2. die Ungleichmäßigkeit der Konzentration der festen Lösung, 3. die Anwesenheit der zentriert-tetragonalen Struktur mit verschiedenen Parameterverhältnissen und, in einigen Fällen, mit einem nahe an 1. liegenden Parameterverhältnis, und endlich 4. die elastischen Spannungen im Gitter der festen Lösung[1].

Unsere Versuche der Härtung des Stahles mit kleinem (0,06 %) Kohlenstoffgehalt bei einer Temperatur von 1000 und 1100° ergaben Röntgenogramme, in welchen die Linien mit denjenigen des elektrolytischen Eisens vollständig zusammenfallen und nur schwach verwaschen

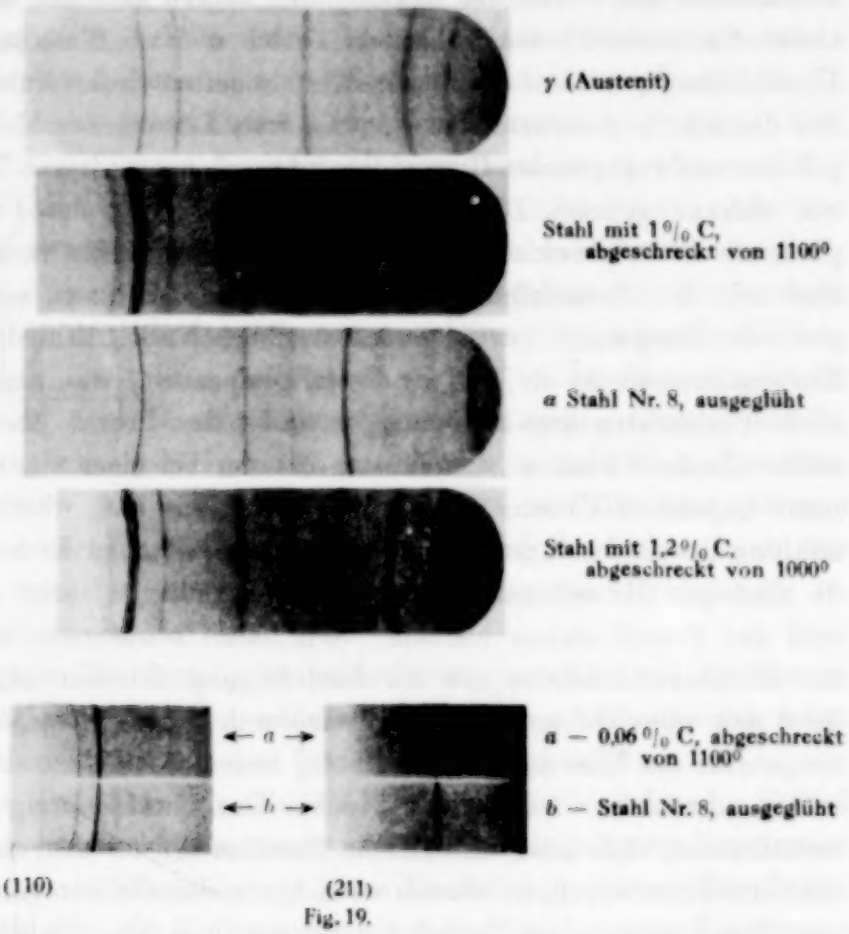


Fig. 19.

sind, so daß ihre Schärfe sich derjenigen der Linien des ausgeglühten Stahles nähert (Fig. 19).

Daraus folgt, daß die Verwaschenheit der Linien auf dem Martensitröntgenogramm mit der Anwesenheit des Kohlenstoffs verbunden ist.

[1] Über den Einfluß des letzteren Faktors kann man nur hypothetisch urteilen, da die experimentellen Daten fehlen.

Der Kohlenstoff im Zustand fester Lösung mit γ-Eisen ist chaotisch verteilt. An Stellen, wo er sich zufällig im Augenblick der Umwandlung des γ- in das α-Eisen gesammelt hat, können wegen seiner Unlösbarkeit im α-Eisen starke Spannungen entstehen, die in einigen Fällen die Kristallkörnchen zertrümmern können. Als Resultat der Härtung können wir also kleinere (im Vergleich zum γ-Zustand) Kristallkörnchen erhalten, aus welchem Grunde die Verwaschenheit der Linien zunimmt[1].

Dieselbe Erscheinung einer ungleichmäßigen Verteilung des Kohlenstoffs in der festen Lösung verursacht auch das Entstehen eines Gitters mit verschiedenen Parameterwerten, welcher Umstand seinerseits die Verwaschenheit der Linien vergrößert.

Was den oben besprochenen Umwandlungsprozeß im gehärteten Stahl betrifft, so verläuft er während der Härtung in verschiedenen Teilen desselben Probestücks mit verschiedener Geschwindigkeit. Ein Teil des Stoffes bleibt nach der Härtung in Austenitform erhalten, ein anderer Teil nimmt die zentriert-tetragonale Übergangsform an, und es können endlich Elemente vorkommen, die eine Struktur des raumzentrierten Würfels aufweisen, in denen also die Umwandlung vollständig beendigt ist. Betrachtet man den Teil, welcher eine Übergangsstruktur aufweist, so kann man Kristallkörnchen mit einem zentriert-tetragonalen Gitter, aber mit verschiedenem Achsenverhältnis finden, welch letzteres durch die verschiedene Umwandlungsgeschwindigkeit bedingt ist. Wir behaupten somit, daß es Kristallkörnchen mit demselben Kohlenstoffgehalt, aber mit verschiedenem Verhältnis c/a geben kann, und zwar aus dem Grunde, weil der Härtungsprozeß in verschiedenen Teilen des Probestückes mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen kann. Daraus folgt natürlich, daß das Auftreten der Elemente der zentriert-tetragonalen Struktur mit unbestimmtem Achsenverhältnis ebenfalls eine Verwaschenheit der Martensitlinien verursachen kann.

In den von uns angeführten Anlaßkurven (Fig. 14 und 15) fallen besonders die Punkte im Temperaturintervall von 100 bis 200° auf. In diesem Gebiet findet eine Änderung sowohl der Breite der Linie (110), als auch ihrer Lage statt. Nach den Angaben von Fink und Campbell verschwindet die zentriert-tetragonale Struktur bei 100° des Anlassens; nach den von uns erhaltenen Daten fällt die Intensität der schwächsten Linien, wie z. B. (002) und (112), sehr beträchtlich nach einem 15 Minuten langen Anlassen des Probestückes Nr. 10 in siedendem Wasser. Es könnte

[1] Auf unseren Röntgenogrammen des gehärteten Stahles sind die γ-Linien schärfer als diejenigen der tetragonalen Struktur.

also möglich sein, den Wendepunkt in den Anlaßkurven dadurch zu erklären, daß in den gehärteten Objekten eine zentriert-tetragonale Struktur bestand, die ein so geringes Achsenverhältnis hatte, daß keine Trennung der Linien beobachtet werden konnte.

Zusammenfassung.

1. Es wurde im gehärteten Kohlenstoffstahl die Existenz einer zentriert-tetragonalen Struktur nachgewiesen, welche sich von derjenigen des α-Eisens wenig unterscheidet.

2. Das Parameterverhältnis der zentriert-tetragonalen Struktur wächst, bei gleichen Härtungsbedingungen, mit der Vergrößerung des Kohlenstoffgehalts.

3. Das Parameterverhältnis des zentriert-tetragonalen Gitters wächst, bei gleichem Kohlenstoffgehalt, mit der Erhöhung der Temperatur der Härtung.

4. Es wurde im gehärteten Kohlenstoffstahl die Existenz eines flächenzentrierten kubischen Gitters (Austenit) nachgewiesen.

5. Die zentriert-tetragonale Struktur im gehärteten Kohlenstoffstahl ist als eine eigentümliche feste Lösung des Kohlenstoffs in α-Eisen aufzufassen.

6. Der Mechanismus der Härtung des Kohlenstoffstahls kann als Prozeß der Erhaltung einer Übergangsform zwischen der γ- und α-Struktur dargestellt werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium, Sosnowka 2.

Leningrad, Metallographisches Laboratorium der Werke „Krasnii Putilowez".

Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls.

Von **W. A. Sokolow** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1927.)

Zwischen der Zerfallkonstante und der Nummer des Radioelements in der Zerfallreihe (nicht zu verwechseln mit der Ordnungszahl) besteht ein Zusammenhang. Diejenigen Elemente, die von diesem Zusammenhang abweichen, haben einige gemeinsame Eigenschaften. Zwischen der Zerfallkonstante des β-Strahlers und der Lage des Radioelements in der Zerfallreihe besteht ebenfalls ein Zusammenhang.

Aus allen zurzeit beobachteten Naturerscheinungen haben wir nur bei denjenigen des radioaktiven Zerfalls einen Prozeß, der sich unmittelbar im Atomkern abspielt. Bis jetzt ist die Struktur der Atomkerne nicht nur bei den leichtesten, sondern auch bei den schweren und hauptsächlich bei den radioaktiven Elementen, die die letzten Stellen im periodischen System einnehmen, noch unaufgeklärt. Die radioaktiven Erscheinungen werden auf eine noch unbekannte Weise durch die Kräfte den Atomkerne bewirkt und hängen von ihrer Struktur und den innerhalb der Kerne herrschenden Gesetzen ab. Um den Mechanismus des Atomzerfalls zu verstehen, was wiederum zur Erkenntnis der Atomstruktur wird führen können, sind von großem Interesse die Beziehungen, obgleich auch nur empirischer Natur, die zwischen den Größen bestehen, welche für die radioaktiven Erscheinungen als charakteristisch erscheinen. Zurzeit sind nur einige solcher Gesetze bekannt.

Das erste Gesetz wurde von Geiger[1] aufgestellt und lautet: „Der Logarithmus der Zerfallskonstante steht zum Logarithmus der Reichweite in linealem Verhältnis. Mathematisch wird das durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\lg \lambda = A + B \lg . R, \qquad (1)$$

wo A und B Konstanten, λ die Zerfallskonstante und R die Reichweite bedeuten. Dabei sind in allen drei radioaktiven Familien die Werte für B gleich; A ist für jede Reihe maßgebend.

	Die Geschwindigkeit der primären Strahlen in Prozenten der Lichtgeschwindigkeit	Die Halbwertszeit
Ra B	80,2	26,8 Minuten
Th B	73,9	10,6 Stunden
Ra D	40,2	16 Jahre

[1] Phil. Mag. **23**, 24, 1912; ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

Ein entsprechendes Gesetz für die β-Strahlen wurde von L. Meitner[1] angegeben: mit dem Abnehmen der primären, aus dem Kerne emittierten β-Strahlen nimmt die Geschwindigkeit des Zerfalls ab.

Wegen der Kompliziertheit der β-Strahlung hat der Satz von L. Meitner nur einen qualitativen Wert.

Im Jahre 1913 hat K. Fajans das Gesetz der Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Atomgewicht bei Isotopen aufgefunden[2]. Dabei hat K. Fajans festgestellt, daß bei den α-Strahlen unter den Isotopen die Zerfallsgeschwindigkeit mit fallendem Atomgewicht zunimmt, dagegen bei den β-Strahlern abnimmt. Wenn dabei in der Plejade der Isotopen α- und β-Strahler vorkommen, haben die β-Strahler ein höheres Atomgewicht als die α-Strahler und eine größere Zerfallsgeschwindigkeit als der nächste α-Strahler.

Im Jahre 1923 wurde von Myssowsky[3] auf die Abhängigkeit der Energie des α-Teilchens, mit der es den Kern verläßt, von dessen Ordnungszahl hingewiesen. Wenn wir auf der Abszisse die Ordnungszahlen, auf der Ordinate die Quadrate der Geschwindigkeit der α-Teilchen (nach der Formel: $\frac{R}{R_1} = \frac{V}{V_1}$ berechnet), auftragen, so liegen die α-Strahler auf drei parallelen Linien.

Russell[4] hat im Jahre 1923 eine ganze Reihe von Gesetzmäßigkeiten für den radioaktiven Zerfall festgestellt. Er fand drei Typen der radioaktiven Umwandlung der Elemente, die wie folgt bezeichnet werden:

$$\Sigma\alpha - (\alpha - \alpha - \alpha - \alpha); \quad \beta_1 - (\alpha - \beta - \beta - \alpha); \quad \beta_2 - (\beta - \alpha - \beta - \alpha).$$

Dabei wurde gezeigt, daß die zweite β-Umwandlung viel schneller vor sich geht als die erste. Außerdem beobachtete derselbe Forscher bei dem $\Sigma\alpha$-Typus ein lineales Verhältnis zwischen dem $\lg \lambda$ (wo λ die Zerfallskonstante bedeutet) und der Ordnungszahl. Für den β_1-Typus besteht eine Beziehung, die folgendermaßen ausgedrückt wird:

$$K \frac{P\alpha_{\mathrm{I}}}{P\alpha_{\mathrm{II}}} = P\beta_{\mathrm{I}} \cdot P\beta_{\mathrm{II}}, \tag{2}$$

wo $P\alpha_{\mathrm{I}}$ die Halbwertszeit des ersten α-Strahlers in Minuten bedeutet, $P\alpha_{\mathrm{II}}$ dasselbe für den zweiten α-Strahler, sowie $P\beta_{\mathrm{I}}$ und $P\beta_{\mathrm{II}}$ dasselbe

[1] ZS. f. Phys. **9**, 144, 1922.
[2] Le Radium **10**, 171, 1913; Naturw. **14**, 847, 1926.
[3] ZS. f. Phys. **18**, 304, 1923.
[4] Phil. Mag. **46**, 642, 1923.

entsprechend für den ersten und zweiten β-Strahler. Die Größe K ist eine Funktion der Ordnungszahl.

Die eben angeführten Gesetzmäßigkeiten betreffen entweder die β-Strahler oder die β-Strahler. Und nur das letzte Gesetz von Russell, das sich auf den β_1-Typus bezieht, drückt den Zusammenhang, im Bereich einer β_1-Gruppe, zwischen der Halbwertszeit der α-Strahler und derjenigen der β-Strahler aus.

Ich kann noch eine empirische Gesetzmäßigkeit anführen, die die α- und β-Strahler betrifft, d. h. den ganzen Prozeß des radioaktiven Zer-

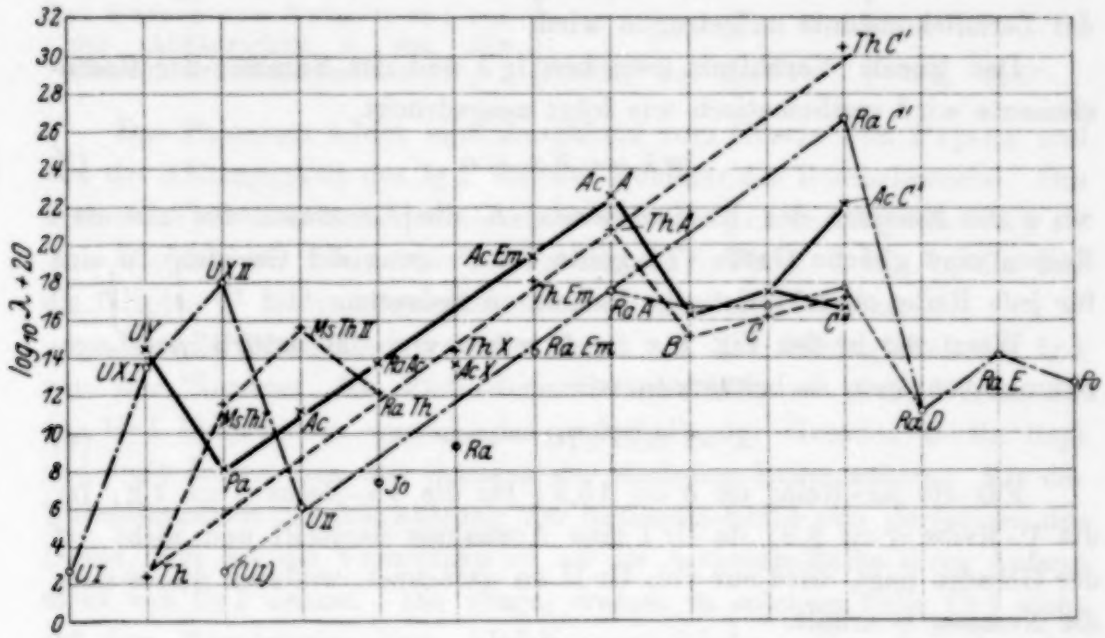


Fig. 1.

falls behandelt (Fig. 1). Wenn wir auf eine Achse die Größen des $\lg \lambda$ auftragen, auf der anderen eine Größe, die wir die Nummer des Radioelements nennen: Th hat z. B. die Nummer 0, dem Ms Th I entspricht die Nummer 1, dem Ra Th 3 usw., so kommen alle α-Stahler für jede radioaktive Reihe auf eine Gerade zu liegen; dabei sind die Linien aller drei radioaktiven Reihen fast parallel (der maximale Wert der Tangentenunterschiede erreicht nicht 2 %).

Für die β-Strahler erhalten wir gebrochene Linien, die sich für verschiedene Reihen einander gleichen. Im Anfang des Zerfalls liegen diese Linien über, zu Ende des Zerfalls aber unter den Geraden. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mußten, um alle α-Strahler auf eine Gerade zu bringen, die β-Strahler eingeführt werden. Auf dem Abschnitt vom

Ra Th bis Ra, Ra Ac bis zum Gliede A wird der $\lg \lambda$ mit dem Anwachsen der Ordnungszahl kleiner, was gerade das Gesetz von Russell ausdrückt.

Die Neigungen der Geraden in der Fig. 1 weisen sozusagen auf eine Beschleunigung des radioaktiven Zerfalls hin, wenn wir den Zerfall von U und Th bis Pb als einen einheitlichen Prozeß betrachten. Daraus kann man schließen, daß die Beschleunigung des Zerfalls für α-Strahler beim Übergang von einem Radioelement zum anderen eine konstante Größe für alle drei Reihen ist. Dabei soll man den Ausdruck Beschleunigung nicht wörtlich verstehen, sondern den Umstand in Betracht ziehen, daß auf der Ordinate statt der Geschwindigkeit des Zerfalls der Logarithmus der Zerfallskonstante aufgetragen wird.

Das lineale Verhältnis zwischen $\lg \lambda$ und der Nummer der Radioelemente wird mathematisch wie folgt ausgedrückt:

$$\lg \lambda = Kx + a, \tag{3}$$

wo x die Nummer des Radioelements, K die Konstante für alle drei Reihen eine gleiche Größe (Tangente der Neigung der Geraden), a eine für jede Reihe charakteristische Konstante bedeuten.

Wenn wir in der Fig. 1 $x = 4$ setzen und die natürlichen Logarithmen benutzen, so bekommen wir

$$\lambda = 5{,}77 \cdot 10^{-19} e^{6{,}9\,x + a}. \tag{4}$$

Für die Ac-Reihe ist $a = 15{,}2$: für die Th-Reihe $a = 1{,}2$; für die U-Reihe $a = 9{,}9$; da Ur I eine Ausnahme darstellt und nicht auf der Geraden liegt, wird nur von Ur II an gerechnet, wodurch dieses auch die Nummer 0 erhält.

Nach der Formel (4) kann man für λ nur annähernde Größen bekommen, weil in der Figur die Logarithmen aufgetragen sind, infolgedessen auch die kleineren Abweichungen von der Geraden schon sehr merklich die Größe λ beeinflussen.

Alle oben behandelten Gesetze haben Ausnahmen.

Die Tabelle zeigt, daß das Element Ac C^1, wenn es dem Gesetz von Geiger folgt, nicht den anderen Gesetzen entspricht. Wenn wir annehmen, daß nach dem Gesetz von Fajans seine Halbwertszeit kleiner ist als bei Th C^1; unabhängig davon, welche Halbwertszeit wir ihm zuschreiben, so befolgt es die Regel von Myssowsky nicht. Dieser Umstand und die Stellung des Ac C^1 gegenüber den anderen Gesetzen deutet darauf hin, daß Ac C^1 eine Eigenheit aufweist. Das Element Ac X liegt, wenn es auch der Regel von Myssowsky entspricht, außerhalb der anderen Gesetze und stellt demnach auch eine Ausnahme, wie Ac C^1, dar.

Das Gesetz	Die Radioelemente, die nicht dem Gesetz folgen	Die Radioelemente, für welche das Befolgen der Gesetze noch fraglich bleibt
Das Gesetz von Geiger: Die Abhängigkeit von der Reichweite des α-Teilchens	Ac X, Ra C, Th	Pa
Das Gesetz von Fajans: Die Abhängigkeit von dem Atomgewicht des Elements	Po, Ac X, Ac B	Ac C[1] [1], U Y
Das Gesetz von Myssowsky. Die Abhängigkeit der Energie des α-Teilchens von der Ordnungszahl . . .	U II, Th, Ra C[1], Th C[1] Ac C[1]	
Das Gesetz von Russell und von der Abhängigkeit λ von der Nummer des Radioelements . . .	Ac X, Jo, Ra, Po	U I, Ac C[1]

Das Polonium bildet eine Ausnahme vom Gesetz von Fajans und von der Abhängigkeit des $\lg \lambda$ von der Nummer des Radioelements. Das Element Th weicht von den Gesetzen von Geiger und Myssowsky ab.

Die übrigen Elemente der Tabelle Ac B, Ra C, U II, Jo, Ra und die Gliedes C^1 bilden Ausnahmen von einem dieser Gesetze.

Was die Ausnahmen von der Regel von der Abhängigkeit des $\lg \lambda$ von der Nummer des Radioelements anbetrifft, so muß hierbei auf das Ur I hingewiesen werden, das außerhalb der Geraden U–Ra liegt und statt dessen sich der Geraden der Actinium-Reihe nähert. Mit der Unbestimmtheit der Abzweigung der Actinium-Reihe von derjenigen des Urans, läßt das die Vermutung zu, ob die Actinium-Reihe ihren Anfang nicht von Ur I nehme. Die Frage, warum in solchem Falle Ur I nicht auf dem Hauptzweige liege, bleibt unentschieden. Von der eben besprochenen Regel weichen außer Ur I noch die Elemente Io, Ra, Po und Ac X ab.

Es ist sehr interessant, dabei zu bemerken, daß diese Elemente als α-Strahler auch zugleich γ-Strahlen aussenden; daß das ein Zufall wäre, ist unwahrscheinlich. Eine Erklärung dafür kann man darin finden, daß im Zerfallsprozeß jeder Umwandlung eines Radioelements in ein anderes ein ganz bestimmtes Quantum von Energie, das in einer Zeiteinheit vom Element entwickelt wird, entspricht. Das Emittieren der γ-Strahlen vermindert den den α-Strahlen zukommenden Teil der Energie, was eine Verkürzung der Reichweite (Ac X) oder ein Fallen der Zerfallsgeschwindigkeit (Io, Ra, Po) oder beides zugleich (Ac X) nach sich zieht.

[1] Wenn wir annehmen, daß Ac C^1 dem Gesetz von Geiger folgt, so muß es dem Gesetz von Fajans nicht folgen, und umgekehrt.

Die oben angeführten Auseinandersetzungen haben rein spekulativen Charakter, aber der Umstand, daß die von den Gesetzen abweichenden Elemente gemeinsame Eigenschaften aufweisen, ist von großer Bedeutung.

Hier muß noch auf eine Gesetzmäßigkeit, die unter den Elementen Io, Ra und Po besteht, hingewiesen werden. Diese Elemente gehören

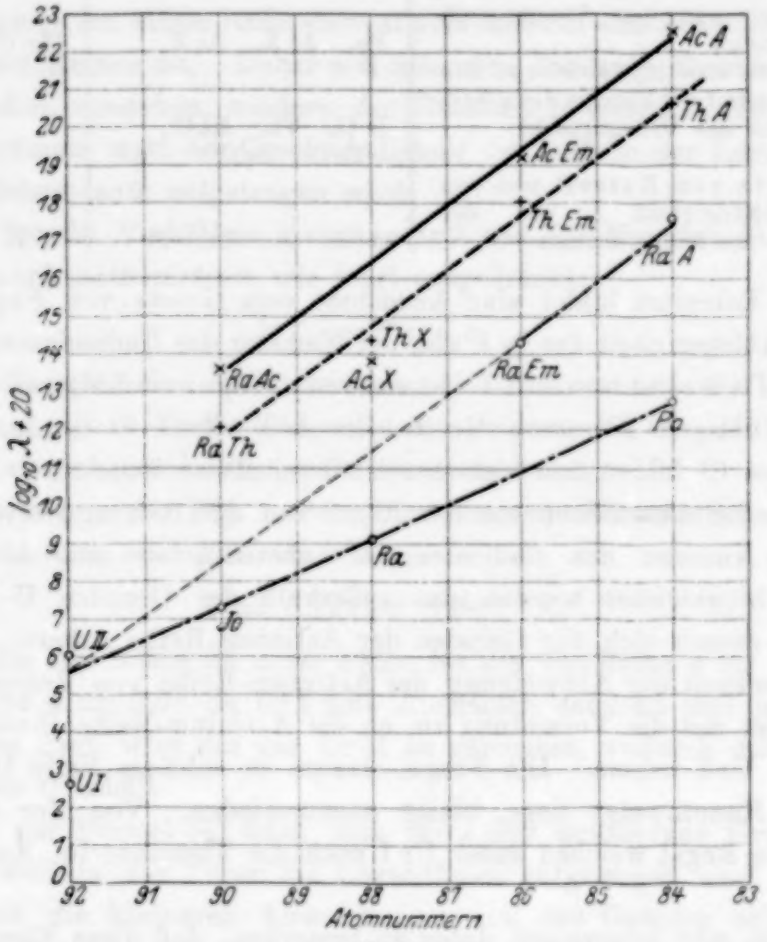


Fig. 2.

einer Reihe an und folgen der Regel vom Logarithmus und der Nummer des Radioelements nicht. Wenn wir auf Grund des Gesetzes von Russell von der Abhängigkeit des Logarithmus und der Ordnungszahl für Umwandlungen des $\Sigma\alpha$-Typus ein Diagramm zeichnen, so sehen wir, daß die entsprechenden Punkte fast auf drei parallelen Geraden liegen und die Abweichungen bis zu drei bis fünf Zehntel der logarithmischen Einheit betragen können. Wenn wir demselben Diagramm noch die Elemente Io, Ra und Po einfügen, so werden diese einer Geraden angehören. Diese Linie wird einen Winkel von 20° mit den drei parallelen Geraden nach Russell bilden,

und die Abweichungen der Punkte von der Geraden betragen nicht über 0,1 der logarithmischen Einheit.

Man kann noch eine Gesetzmäßigkeit bezüglich der β-Strahler anführen. Wenn wir dem Diagramm, das die Abhängigkeit des $\lg \lambda$ von der Nummer der Radioelemente darstellt, die Differenzen zwischen $\lg \lambda$ der β-Strahler und ihnen entsprechenden Punkten der Geraden für α-Strahler entnehmen, so werden diese Differenzen in der Reihenfolge der β-Strahler wiederum fast parallele Linien ergeben (s. Fig. 3).

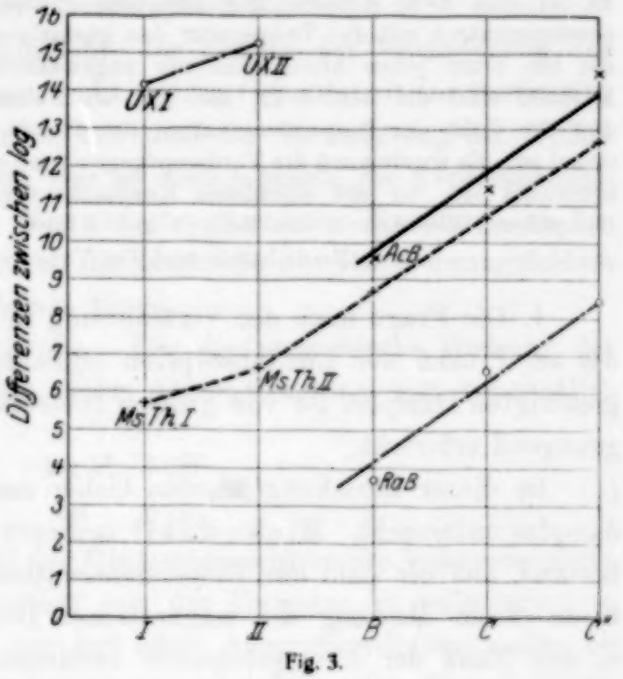


Fig. 3.

Die Punkte für β-Strahler der Ac-Reihe liegen nicht genau auf der Geraden. Dagegen gehören in der Th-Reihe die Differenzen für die Elemente Ms Th II, Th B, Th C, Th C'' genau der Geraden an, und es muß hierbei noch bemerkt werden, daß die Elemente der Th-Reihe keine Ausnahmen und Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten aufweisen (Fig. 1 und 3). In der Fig. 3 sollen die β-Strahler der ersten Hälfte des Zerfallsprozesses besonders betrachtet werden, d. h. Ux_I, Ux_{II}, $Ms\,Th_I$, $Ms\,Th_{II}$, die Geraden für Ux_I, Ux_{II} und $Ms\,Th_I$, $Ms\,Th_{II}$ laufen streng parallel, bilden aber mit den Geraden der β-Strahlen B, C und C'' einen Winkel.

Die oben geschilderten Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls werden vom Bau des Atomkernes und den darin wirkenden Kräften bewirkt.

Die Betrachtung dieser Gesetzmäßigkeiten vom Standpunkt der Physik und die Folgerungen über den Mechanismus des Zerfalls und den Bau des Atomkernes werden den Inhalt einer folgenden Abhandlung bilden.

Moskau, Physikalisches Institut der I. Universität.

Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampfes mit der Temperatur des gesättigten Dampfes.

Von **M. Weingeroff** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1927.)

Es ist eine neue Methode zur Bestimmung der Veränderung der Zahl der Dispersionszentren mit der Temperatur des gesättigten Dampfes ausgearbeitet worden, die bei einer jeden Absorptionslinie angewendet werden kann. Mit Hilfe dieser Methode sind die Linien D_1 und D_2 des Natriums untersucht. Es zeigte sich, daß die Zahl der Dispersionszentren der Dichte des gesättigten Dampfes proportional ist. Es wurde auch die Verdampfungswärme ermittelt, welche zu $l'_0 = 24900$ cal berechnet ist; für die chemische Konstante ergab sich der Wert 0,43, falls der Dampfdruck der Arbeit von Haber und Zisch, und zu 0,50, falls er der Arbeit von Rodebush und De Vries entnommen wird.

1. Die Frage nach der Veränderung der Zahl der Dispersionszentren, die am Prozeß der Lichtabsorption teilnehmen, mit der Temperatur des gesättigten Dampfes ist von großem Interesse und doch ist sie noch nicht genügend erforscht.

In dieser Beziehung wurden bisher nur die D-Linien des Natriumdampfes untersucht. Minkowski[1] bediente sich einer Methode, die darin bestand, daß die Zahl der Dispersionszentren bei verschiedenen Temperaturen durch Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Absorptionslinie bestimmt wurde. Diese Methode ermöglicht aber, nur diejenigen nicht zahlreichen Absorptionslinien zu untersuchen, für welche die Formel der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bekannt ist. Vorliegende Arbeit hat den Zweck, eine Methode auszuarbeiten, nach der es möglich wäre, das Gesetz der relativen Veränderung der Zahl der Dispersionszentren für eine jede Absorptionslinie zu finden, und festzustellen, ob die Änderung dieser Zahl der Dichte des gesättigten Dampfes proportional ist.

Das Prinzip der Methode hat A. A. Lebedeff, unter dessen unmittelbarer Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, angegeben; es wurde eine Kompensationsmethode ausgearbeitet, nach welcher die D-Linien des Natriums untersucht wurden. Diese Methode kann bei einer jeden Absorptionslinie angewendet werden, weil es dabei nicht nötig ist, den Typus der magnetischen Aufspaltung zu kennen. Die Methode besteht darin, daß durch zwei verschieden lange hintereinandergestellte, mit

[1] R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921.

Natriumdampf gefüllte Röhren ein linearpolarisiertes Lichtbündel geschickt wird. Die Röhren werden in zwei gleiche Spulen, deren Magnetfelder der Größe nach gleich, aber entgegengesetzt gerichtet sind, eingeführt. Wenn die Temperatur der kürzeren Röhre höher ist als die der längeren, so wird bei einer bestimmten Temperaturdifferenz die magnetische Drehung der Polarisationsebene kompensiert; dies findet dann statt, wenn das Produkt aus der Zahl der Dispersionszentren pro Volumeneinheit und der Schichtdicke für die beiden Röhren gleich ist.

Die Methode hat es ermöglicht, das Gesetz der Veränderung der Zahl der Dispersionszentren mit recht großer Genauigkeit zu bestimmen und zu beweisen, daß dies Gesetz mit dem der Veränderung der Dichte zusammenfällt. Dank letzterem war es auch möglich, die Verdampfungswärme festzustellen und die Nernstsche chemische Konstante zu berechnen; es ergab sich eine Zahl, die innerhalb des Beobachtungsfehlers mit der theoretischen Zahl übereinstimmt.

2. Theorie der Methode. Für die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Nähe einer Absorptionslinie gilt bekanntlich der Ausdruck:

$$\chi = \frac{4\pi e^2}{m} \cdot \frac{l \cdot \mathfrak{N}}{c \cdot n_0} M_i. \qquad (1)$$

Hier bedeuten: $\mathfrak{N}$ die Zahl der Dispersionszentren pro Volumeneinheit, die am Prozeß der Lichtabsorption von der Frequenz ν_0 teilnehmen, n_0 den Brechungsindex für ν_0, der bei allen Absorptionslinien, außer bei der Linie ν_0, auftritt, l die Länge der absorbierenden Dampfschicht; e, m und c haben die übliche Bedeutung. M_i ist eine Funktion, die von der Frequenz $\nu = 2\pi c \cdot \frac{1}{\lambda}$, von der Größe und vom Typus der magnetischen Aufspaltung der Absorptionslinie und vom Dämpfungsparameter ν' abhängt. Für die D_1-Linie des Natriums z. B. wird

$$M_i = \frac{1}{2}\left[\frac{\mu - \mu_0}{4(\mu - \mu_0)^2 + \nu'^2} - \frac{\mu + \mu_0}{4(\mu + \mu_0)^2 + \nu'^2}\right]^1. \qquad (2)$$

Hier bedeuten $\mu = \nu - \nu_0 = 2\pi c\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$, $\mu_0 = \frac{2}{3}\frac{e}{m} R_0$ die halbe magnetische Aufspaltung (in Frequenzen ausgedrückt), wobei R_0 die in Gauß gemessene magnetische Feldstärke ist.

Diese Formel gilt aber nicht für das gesamte Spektrum; sie ist nur für einen bestimmten Abstand von der Absorptionslinie richtig. Benutzt

[1] W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 137. Leipzig 1908.

man die von Voigt[1] gegebene Bedingung für die Gültigkeit dieser Formel, so findet man, daß die Formel (2) für $\varrho = 10^{24}$ im Bereiche $d\nu = 1 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ neben den im Magnetfeld aufgespaltenen Absorptionslinien nicht anwendbar ist.

Da der Abstand zwischen diesen Linien bei unseren Versuchen von der Größenordnung $2 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ war, so kann angenommen werden, daß die Formel (2) im Bereiche $2 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ auf beiden Seiten von ν_0 versagt, man kann aber durch die Berechnung des Absorptionskoeffizienten nach der von Voigt[2] angegebenen Formel zeigen, daß in diesem Bereiche die Absorption so stark ist, daß das durchgegangene Licht vollständig zu vernachlässigen ist. R. Minkowski[3], der die natürliche Breite der Spektrallinien untersucht hat, gibt an, daß schon für ϱ von der Größenordnung 10^{22} im Bereiche $d\nu = 2{,}7 \cdot 10^{10}$ neben den D-Linien praktisch vollkommene Absorption des Lichtes stattfindet.

Außerdem ist die Funktion M_i praktisch von ν' unabhängig, weil das Licht des Frequenzbereichs, in welchem $(\mu - \mu_0)^2$ dieselbe Größenordnung wie ν'^2 hat, wegen der Absorption zu vernachlässigen ist und für Frequenzen, bei welchen merkliche Lichtintensität hindurchgeht, $(\mu - \mu_0)^2$ viel größer als ν'^2 ist.

Dasselbe gilt auch für die Funktion M_i der Linie D_2.

Wir wollen zwei Schichten des gesättigten Dampfes betrachten, die eine von der Länge l_1, die andere von der Länge l_2, die sich auf den Temperaturen T_1 und T_2 befinden mögen. Die beiden Dampfschichten seien in zwei Spulen, deren magnetische Kraftlinien der Schichtlänge parallel, aber entgegengesetzt gerichtet sind, eingelagert. Durch die beiden Dampfschichten werde weißes linearpolarisiertes Licht hindurchgeschickt. Es seien $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_1'$ die Zahlen der Dispersionszentren pro Volumeneinheit bei der Temperatur T_1 bzw. T_1'.

Durch die erste Dampfschicht wird die Polarisationsebene um den Winkel $\chi_1 = \dfrac{+4\pi e^2}{m} \cdot \dfrac{l_1 \cdot \mathfrak{N}_1}{c \cdot n_0} M_i$, durch die zweite um den Winkel $\chi_2 = \dfrac{-4\pi e^2}{m} \cdot \dfrac{l_2 \mathfrak{N}_2}{c \cdot n_0} M_i$ gedreht. Das durchgegangene Licht erleidet keine Drehung der Polarisationsebene, falls die Temperaturen T_1 und T_1'

[1] W. Voigt, l. c.

[2] Derselbe, Münchener Sitzungsberichte 1912, S. 603. Die ausführliche Berechnung und Diskussion der Formel von Voigt findet man bei R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, Spektrale Intensitätsverteilung in der D-Linie der Chemilumineszenz des Natriumdampfes. ZS. f. Phys. **41**, 583, 1927.

[3] R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

so gewählt sind, daß χ_1 gleich, aber entgegengesetzt χ_2 ist. Dazu muß die Gleichung $\frac{l_1}{l_2} = \frac{\mathfrak{N}_1'}{\mathfrak{N}_1}$ erfüllt sein. Wird die Dampfschicht l_1 bis zur Temperatur T_2 erhitzt, so kann für die Dampfschicht l_2 stets eine Temperatur T_2' gefunden werden, bei welcher die Gleichung $\mathfrak{N}_2' = \frac{l_1}{l_2}\mathfrak{N}_2$ wieder erfüllt ist.

Auf solche Weise bekommt man zwei einander zugeordnete Temperaturreihen: $T_1, T_2, T_3 \ldots$ für die Dampfschicht l_1, und $T_1', T_2', T_3' \ldots$ für die zweite Dampfschicht l_2, bei welchen vollkommene Kompensation der Drehung der Polarisationsebene stattfindet und somit die Gleichung $\mathfrak{N}_{T_i + \Delta T_i} = \frac{l_1}{l_2}\mathfrak{N}_{T_i} = k\mathfrak{N}_{T_i}$ erfüllt ist. Wenn man auf die Ordinatenachse die Temperaturdifferenzen $T_1' - T_1, T_2' - T_2, T_3' - T_3 \ldots$ und auf die Abszissenachse die Temperaturen $T_1, T_2, T_3 \ldots$ aufträgt, so kann eine Experimentalkurve konstruiert werden. Mit Hilfe dieser Kurve ist es möglich, für jede beliebige Temperatur T_i die Differenz ΔT_i, bei der die Gleichung $\mathfrak{N}_{T_i + \Delta T_i} = k\mathfrak{N}_{T_i}$ erfüllt ist, zu bestimmen. Die Kurve der Fig. 1 bezieht sich auf die Natriumlinien D_1 und D_2; für diese beiden Linien findet die Kompensation praktisch bei denselben Temperaturen statt. Ist ΔT als Funktion von T bekannt, so kann auch $\mathfrak{N}$ als Funktion von T ermittelt werden, wenn $\mathfrak{N}$ für eine bestimmte Temperatur bekannt ist. In der Tat, wenn $\mathfrak{N}$ für die Temperatur T_1 den Wert $\mathfrak{N}_1$ hat, so kann mit Hilfe der gewonnenen Experimentalkurve eine solche Temperatur $T_2 = T_1 + \Delta T_1$ bestimmt werden, bei der die Gleichung $\mathfrak{N}_2 = k\mathfrak{N}_1$ erfüllt ist. Aus jetzt bekanntem $\mathfrak{N}_2$ bei der Temperatur T_2 kann ebenso $\mathfrak{N}_3 = k\mathfrak{N}_2$ bei $T_3 = T_2 + \Delta T_2$ gefunden werden usw. Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Werten: $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3 \ldots$, die der Temperaturreihe $T_1, T_2, T_3 \ldots$ entspricht, und somit auch die gesuchte Funktion $\mathfrak{N} = f(T)$.

3. Vergleich der Änderung der Zahl der Dispersionszentren mit der Dichte des gesättigten Dampfes. Die Lösung der Gleichung von Clapeyron-Clausius $\frac{d\lg p}{dT} = \frac{l}{RT^2}$ gibt, wenn die Verdampfungswärme l dem Gesetz $l = l_0' - (\overline{C}_k - C_p)T$ folgt: $\log p = -\frac{l_0'}{4{,}571 \cdot T} - \frac{\overline{C}_k - C_p}{R}\log T + B$; hier bedeuten: $\overline{C}_k$ die spezifische Wärme des Kondensats, die unabhängig von T betrachtet wird, C_p die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck.

Wenn anstatt des Dampfdruckes die Atomzahl eingeführt wird, welche mit ihm durch die Gleichung $N \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot 760$ verknüpft ist, und wenn man die Atomzahl ihrerseits durch die Zahl der Dispersionszentren $N = x \cdot \mathfrak{N}$ ausdrückt, so erhält man:

$$\log \mathfrak{N} = -\frac{l_0'}{4{,}571 \cdot T} - \left(1 + \frac{\overline{C}_k - C_p}{R}\right) \log T + \log x_T + D,$$

wo D eine neue Konstante ist. Durch Anwendung dieser Gleichung auf die Dampfschichten l_1 und l_2, unter der Annahme, daß diese sich auf solchen Temperaturen befinden, daß $\frac{\mathfrak{N}_n'}{\mathfrak{N}_n} = \frac{l_1}{l_2} = K$ ist, finden wir durch Subtraktion der einen der so gewonnenen Gleichungen von der anderen:

$$l_0' = \frac{\left[\log K + \left(1 + \frac{\overline{C}_k - C_p}{R}\right) \cdot \log \frac{T_n'}{T_n}\right] \cdot T_n' \cdot T_n}{T_n' - T_n} \cdot 4{,}571$$

$$+ \log \left(\frac{x_{T_n'}}{x_{T_n}}\right) \cdot \frac{T_n' \cdot T_n}{T_n' - T_n} \cdot 4{,}571. \qquad (3)$$

Die Größen $K = \frac{l_1}{l_2}$, T_n' und T_n können aus unseren Versuchen entnommen werden, die Größe $\frac{\overline{C}_k - C_p}{R}$ ist aus anderen Arbeiten bekannt (vgl. 7 d). Da l_0' grundsätzlich konstant ist und da das erste Glied der Formel (3), wie die Beobachtung in diesem Falle zeigt, auch von der Temperatur unabhängig ist (vgl. Tabelle des § 6, wo mit l_0' gerade das erste Glied bezeichnet ist), so muß folglich auch der Ausdruck

$$\log \left(\frac{x_{T_n'}}{x_{T_n}}\right) \cdot \frac{T_n' \cdot T_n}{T_n' - T_n}$$

von T und K unabhängig sein. Dies kann aber nur dann der Fall sein, wenn $\log \left(\frac{x_{T_n'}}{x_{T_n}}\right) = 0$, d. h. die Zahl der Dispersionszentren im Natriumdampf der Dichte des gesättigten Dampfes proportional ist. Daher kann die vorige Gleichung geschrieben werden:

$$l_0' = \frac{\left[\log K + \left(1 + \frac{\overline{C}_k - C_p}{R}\right) \log \frac{T_n'}{T_n}\right] T_n' \cdot T_n}{T_n' - T_n} 4{,}571. \qquad (4)$$

Wenn man in Gleichung (4) den durch die Beobachtung gefundenen Wert von l'_0 einsetzt, so kann ΔT als Funktion von T bestimmt werden. In Fig. 1 ist die so ermittelte Kurve punktiert; für die Berechnung wurde $l'_0 = 24\,500$ gesetzt, ein Wert, der für $K = 2{,}30$ erhalten wurde.

4. Methode der Beobachtung der Kompensation. Die ausgearbeitete Beobachtungsmethode der Kompensation der Drehung der Polarisationsebene beruht auf folgender Erscheinung: Ein weißes linearpolarisiertes Lichtbündel werde durch eine Dampfschicht, die sich in einem schwachen Magnetfeld befindet, hindurchgeschickt und falle auf einen auf Dunkelheit eingestellten Analysator auf. Wenn das durchgehende Licht mit einem Spektroskop von nicht zu großem Auflösungsvermögen beobachtet wird, so erscheint an der Stelle, wo unter üblichen Bedingungen eine Absorptionslinie zu sehen ist, auf dunklem Grunde eine helle Linie. Diese Erscheinung ist im Jahre 1923 von W. Gerlach und W. Schütz[1] beschrieben und als Resultat der Drehung der Polarisationsebene in der Nähe der Absorptionslinie zu betrachten: die einzelnen hellen Streifen, die der Drehung der Polarisationsebene um die Winkel $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ entsprechen, sind wegen des geringen Auflösungsvermögens nicht getrennt zu sehen. W. Gerlach und W. Schütz weisen darauf hin, daß an Stelle der Absorptionslinie bei Einschaltung des Magnetfeldes eine helle Linie auch dann erscheint, wenn die Temperatur des Dampfes so niedrig ist, daß die Ahsorptionslinie noch nicht zu erkennen ist; die Feldstärke muß einige zehntel Gauß betragen. W. Gerlach und W. Schütz heben hervor, daß diese Erscheinung beträchtlich geschwächt wird und sogar ganz ausbleibt, wenn in der mit Natriumdampf erfüllten Röhre, wenn auch in unbedeutender Menge, Fremdgas vorhanden ist. Dasselbe wurde auch in der vorliegenden Untersuchung beobachtet.

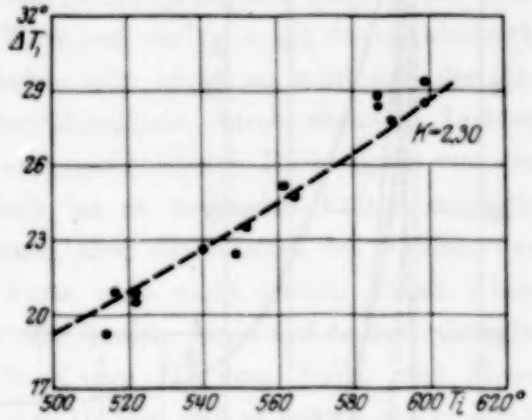


Fig. 1.

Wenn wir bei so niedriger Temperatur des Dampfes, daß die Absorptionslinie ohne Magnetfeld noch nicht sichtbar ist, aber bei Ein-

[1] W. Gerlach und W. Schütz, Naturw. **15**, 637; 1927.

schaltung des Magnetfeldes bei gekreuzten Nicols eine helle Linie erscheint, den Analysator drehen, so ist ein kontinuierliches Spektrum zu sehen, und es scheint, daß die Intensität der hellen Linie je nach der Richtung der Drehung zu- oder abnimmt. Bei einer bestimmten Stellung des Analysators wird die Intensität der Linie gleich der des kontinuierlichen Spektrums und die helle Linie verschwindet. Bei weiterer Drehung des Analysators erscheint sie als dunkle Linie auf hellem Grunde und verschwindet bei Ausschaltung des Magnetfeldes. Wird der Analysator von der Nullstellung in entgegengesetzter Richtung gedreht, so ist dasselbe zu beobachten, doch sind die Winkel, um welche der Analysator aus der Nullstellung herausgedreht werden muß, damit die Helligkeit der Linie gleich der des Grundes wird, in beiden Fällen verschieden. Zum Beispiel sind bei der Feldstärke von etwa 200 Gauß und $T = 500^0$ abs. $\varphi_1 = +14^0$ und $\varphi_2 = -56^0$. Bei Kommutierung des Magnetfeldes ist der Analysator, um die früheren Winkel zu bekommen, in entgegengesetzter Richtung zu drehen. Auch bei höherer Temperatur bleibt, wenn schon ohne Magnetfeld eine Absorptionslinie zu bemerken ist, der Charakter der Erscheinung derselbe. Ist die Temperatur nicht zu hoch, so ist bei Einschaltung des Magnetfeldes eine helle Linie zu sehen. Wenn aber die Temperatur sehr hoch ist, so tritt nur in der Nähe der Absorptionslinie eine Aufhellung auf; die Mitte der Linie bleibt dunkel. Das beschriebene Verhalten kann durch die Fig. 2 veranschaulicht werden. Die Intensitätsverteilung ist für $\varphi = 0$, $\varphi = +30^0$ und $\varphi = -30^0$ nach der Formel

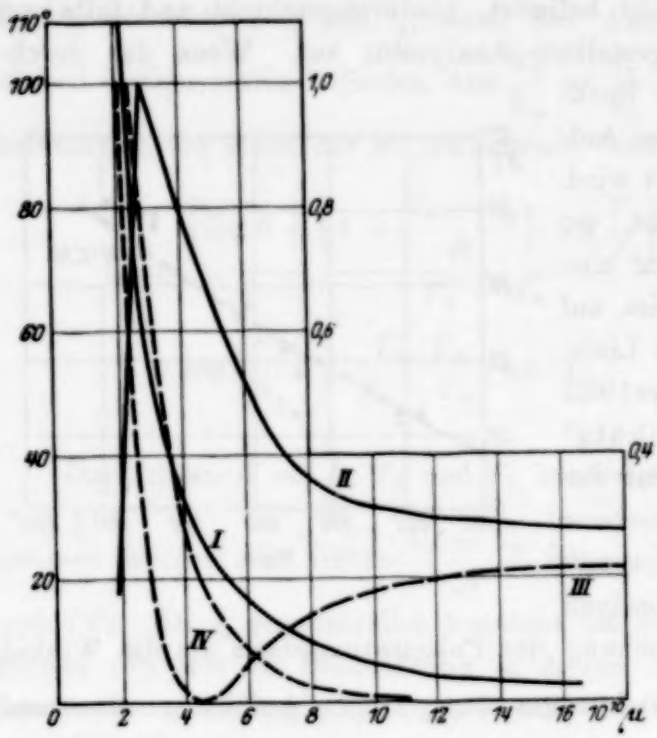


Fig. 2.

$$J = J_v \cdot \sin^2\left(\frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4\,c\,\mu^2} + \varphi\right) \cdot e^{-4\pi \frac{l}{\lambda} \frac{\varrho v}{8 v_0 \mu^2}},$$

wo J_r die Intensität des einfallenden Lichtes ist, berechnet. Bei der Berechnung wurde $\varrho = 10^{22}$ (was etwa 500° abs. entspricht), $\nu' = 6 \cdot 10^7$ (nach den Angaben von Minkowski), $l = 5$ cm, $\mu_0 = 2 \cdot 10^9$, was ungefähr 170 Gauß entspricht, gesetzt. (Bei der vorliegenden Untersuchung wurden Felder von dieser Größe verwendet.)

Die Kurve I gibt die Winkel $\chi = \frac{l \cdot \varrho \cdot \mu_0}{4 c \mu^2}$ der Drehung der Polarisationsebene, die Kurven II, III und IV die Intensitätsverteilungen bzw. für $\varphi = +30°$, $\varphi = -30°$ und $\varphi = 0°$ als Funktion von $\mu = \nu - \nu_0$. Es ist leicht zu sehen, daß in dem der Kurve II entsprechenden Falle auf dem kontinuierlichen Spektrum an der Stelle der Absorptionslinie eine helle Linie und in dem der Kurve III entsprechenden Falle eine dunkle erscheinen muß. Da der Wert von $\sin^2(\chi + \varphi)$ davon abhängt, ob χ und φ dieselben Vorzeichen haben oder nicht, so wird sich die Gesamtintensität des neben der Absorptionslinie durchgehenden Lichtes beim Drehen des Analysators in entgegengesetzten Richtungen von der Nullstelle verschieden ändern. Doch ist es in beiden Fällen möglich, die helle Linie verschwinden zu lassen, aber die Winkel, bei welchen das stattfindet, sind ihrem absoluten Werte nach nicht gleich. Nach Überschreitung dieser Winkel erscheint eine dunkle Linie auf hellem Grunde. Aus Fig. 2 ist zu ersehen, daß die Kurve III dem Falle, daß dieser Winkel schon überschritten, die Kurve II dem, daß er noch nicht erreicht, entspricht, trotzdem die beiden Winkel ihrem absoluten Werte nach gleich sind.

Die Beobachtungsmethode war folgende: Zwei Röhren von verschiedener Länge wurden mit etwas Natrium beschickt und in zwei elektrische Öfen, in denen Magnetfelder gleicher Stärke, aber entgegengesetzter Richtung erzeugt werden konnten, gebracht. Wenn die Temperatur der beiden Röhren gleich und genügend hoch war, so fand beim Einschalten der Magnetfelder keine vollkommene Kompensation der Drehung der Polarisationsebene statt, und bei gekreuzten Nicols war eine helle Linie zu beobachten. Um die Drehung zu kompensieren, wurde bei konstant gehaltener Temperatur der längeren Röhre die der kürzeren langsam (1 bis 2 Stunden) erhöht, bis die Aufhellung ganz verschwand und das Einschalten der Felder in das beobachtete Gesichtsfeld keine Änderungen brachte. Bei Erhöhung der Temperatur der kürzeren Röhre war es möglich, den Kompensationspunkt zu überschreiten und bei Einschalten der Magnetfelder wieder eine helle Linie zu bekommen. Es war bequemer, die Beobachtungen der Kompensation bei nicht vollständig ge-

kreuzten Nicols durchzuführen, weil die Erhellung oder Verstärkung der Linie auf nicht ganz dunklem Grunde besser zu erkennen ist. Die Kompensation wurde wie bei der Erhöhung so auch bei der Erniedrigung der Temperatur beobachtet.

5. Die Apparatur. Die Apparatur, mit deren Hilfe der Natriumdampf nach beschriebener Methode untersucht wurde, besteht in folgendem.

a) Als Lichtquelle diente bei einer Reihe von Beobachtungen ($K = 2{,}70$ und $K = 5{,}27$; siehe Tabelle 1, § 6) eine hundertkerzige Pointolitelampe, bei einer anderen Reihe ($K = 4{,}70$) ein Kohlenbogen.

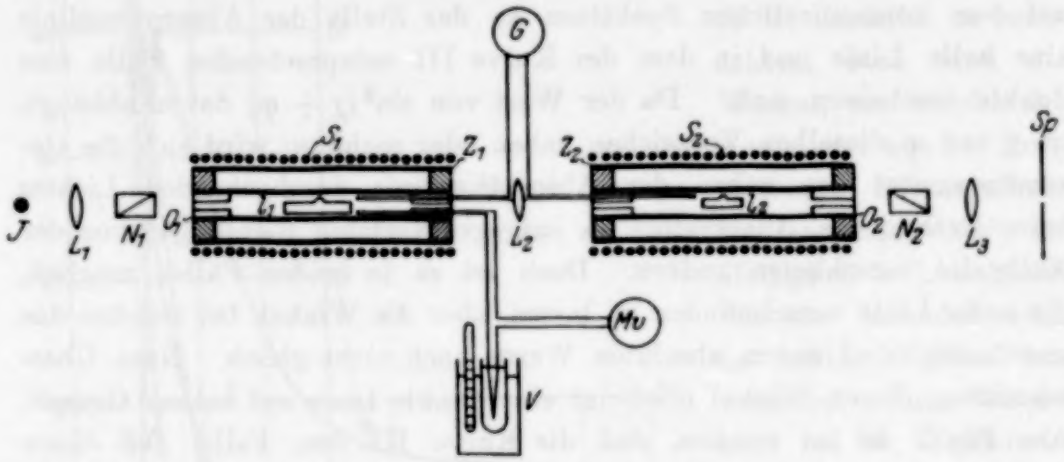


Fig. 3.

Die Linse L_1 (siehe Fig. 3) entwirft ein Bild der Lichtquelle auf die Mitte der Röhre l_1, die Linse L_2 auf die Mitte der Röhre l_2 und die Linse L_3 auf den Spalt des Spektroskops Sp. Die Röhre l_1, welche den Natriumdampf enthielt, war ungefähr 10 cm lang und befand sich in der Mitte des Ofens O_1, mit dessen Hilfe sie auf konstanter Temperatur T_i gehalten wurde. Durch die Spule S_1 wurde ein Magnetfeld von höchstens 190 Gauß erzeugt. Das Licht, welches die Röhre l_1 passiert hatte, wurde durch die Röhre l_2, die sich in einem zweiten Ofen O_2 und in dem Magnetfeld der Spule S_2 befand, hindurchgeschickt. Das Feld der Spule S_2 war der Größe nach gleich, aber entgegengesetzt dem der Spule S_1 gerichtet.

Die eine von den zwei Lötstellen des Cu-Konstantan-Thermoelementes befindet sich im Ofen O_1; die zweite kalte Lötstelle — in einem besonderen Ölgefäße. Die elektromotorische Kraft wird mit einem Millivoltmeter Mv gemessen. Das Galvanometer G mißt die elektromotorische Kraft eines Differentialthermoelementes, dessen eine Lötstelle sich im

Ofen O_1, die andere sich im Ofen O_2 befindet; so wird die Temperaturdifferenz $\Delta T_i = T_i' - T_i$ ermittelt.

b) Die Röhren mit Natrium. Das Natrium befand sich in abgeschmolzenen und evakuierten Glasröhren l_1 und l_2, die längere Röhre im Ofen O_1, die kürzere im Ofen O_2. Der innere Durchmesser der Röhren betrug etwa 1,5 cm. Die Röhren hatten an ihren Enden flache Fenster und ihre Länge konnte mit einer Genauigkeit von 0,2 mm bestimmt werden. Die Anfertigung der Röhren war im Anfang mit Schwierigkeiten verbunden. Es wurde versucht, die flachen Fenster mittels eines leichtschmelzenden Bleiglases anzukitten, doch da es sich zeigte, daß das Natrium recht schnell das Zwischenglas zerstörte, so mußte man sie ohne Zwischenglas anschweißen. Die Fenster wurden aus photographischen Platten „Eastman" angefertigt, deren Ausdehnungskoeffizient sehr nahe dem der Röhren (von Riting) gleich war. Zur Entfernung der im Glase auftretenden Spannungen wurden die Röhren in einem besonderen Ofen bis zu 600°C erhitzt und während sechs Stunden feingekühlt. Auf diese Weise konnte man die Spannungen ganz entfernen und von Doppelbrechung freie Endplatten erhalten. Das Natrium wurde sorgfältig gereinigt und nach mehrfacher Destillation im Vakuum in die Röhre eingeführt. Vorher wurde die Röhre, um die adsorbierenden Gase zu entfernen, 3 Stunden lang unter Vakuum bis 450° C erhitzt. Dabei wurde die Quecksilberpumpe von Gaede benutzt.

c) Die Einrichtung der Öfen. Jeder Ofen bestand aus einem dickwandigen Messingrohr (innerer Durchmesser 40 cm, Dicke der Wände 4 mm, Länge 40 cm), auf welchen Nichromdraht bifilar aufgewickelt war, wobei zur Erzielung der Gleichmäßigkeit der Temperatur im Ofen die Windung in der Mitte des Ofens weniger dicht war, als an den Enden. Die Isolierung des Drahtes gegen die Messingröhre wurde durch eine Asbestschicht verwirklicht. Die Drahtwindung war mit Asbest und mit einer Schamotteschicht bedeckt. Die beiden Öfen befanden sich außerdem in einem Schamottezylinder (siehe die Fig. 3; Z_1 und Z_2), Wanddicke des Zylinders 5 mm, Durchmesser 9 cm und Länge 40 cm. Bei Dauerbetrieb überstieg die Temperaturdifferenz auf 10 cm nicht 0,25°. Die Temperaturdifferenz ΔT_i konnte mit einer Genauigkeit von 0,1° bestimmt werden. Beide Öfen waren gleich.

d) Das Magnetfeld. Das Magnetfeld wurde durch die Spulen S_1 und S_2 erzeugt, die auf den Schamottezylindern Z_1 und Z_2, 10 Windungen/cm, aufgewickelt waren. Die Feldstärke, bei der die Beobachtungen aus-

Tabelle 1.

$K = 2{,}30$	T_i	ΔT_i	$l'_0 . 10^{-3}$	$K = 5{,}27$	T_i	ΔT_i	$l'_0 . 10^{-3}$	$K = 4{,}70$	T_i	ΔT_i	$l'_0 . 10^{-3}$
1. Bei Erhitzung	514°	19,2°	25,9	1. Bei Erhitzung	532°	46,5°	24,4	1. Bei Abkühlung	517°	38,8°	25,1
2 „ Abkühlung	516	20,8	24,3	2. „ Abkühlung	533	45,2	24,9	2. „ Erhitzung	519	38,8	25,3
3. „ Erhitzung	522	20,6	25,1	3. „ Erhitzung	536	45,0	25,3	3. „ Abkühlung	517	39,0	25,0
4. „ Abkühlung	522	20,8	24,8	4. „ Abkühlung	541	46,5	25,1	4. „ Erhitzung	511	38,5	24,8
5. „ Abkühlung	540	22,7	24,2	5. „ Abkühlung	577	54,4	24,7	5. „ Abkühlung	544	43,8	24,9
6. „ Erhitzung	540	22,7	24,2	6. „ Erhitzung	582	57,1	24,2	6. „ Erhitzung	515	38,3	25,2
7. „ Abkühlung	562	25,2	24,1					7. „ Erhitzung	517	38,5	25,3
8. „ Erhitzung	564	24,6	24,8					8. „ Abkühlung	487	33,5	25,5
9. „ Abkühlung	587	28,3	23,6					9. „ Erhitzung	491	34,0	25,5
10. „ Erhitzung	587	28,8	23,4					10. „ Abkühlung	470	31,9	24,9
11. „ Abkühlung	590	27,7	24,4					11. „ Erhitzung	530	39,0	26,2
12. „ Erhitzung	599	28,4	24,4					12. „ Abkühlung	530	39,6	25,9
13. „ Abkühlung	599	29,4	23,8								
14. „ Erhitzung	549	22,3	25,7								
15. „ Abkühlung	551	23,6	24,6								
Mittel: 24,5				Mittel: 24,8				Mittel: 25,3			
Mittlerer Fehler: 2 %				Mittlerer Fehler: 1 %				Mittlerer Fehler: 1 %			

Das Mittel aus den drei Untersuchungsreihen: l'_0 24,9 . 10^3

Mittlerer Fehler: 1 %

geführt wurden, war höchstens 190 Gauß. Die beiden Spulen waren vollkommen gleich und hintereinander geschaltet. Ihre Gleichheit wurde dadurch nachgewiesen, daß beim Vertauschen der Röhren in den Öfen das Resultat der Beobachtung sich nicht änderte. Mit Hilfe eines Kommutators konnte entweder nur die Spule S_1 benutzt oder beide Spulen hintereinander geschaltet werden.

6. Ergebnisse der Beobachtungen. Die Ergebnisse der Beobachtungen mit Natrium für $K = 2{,}30$, $K = 5{,}27$ und $K = 4{,}70$ sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Berechnung geschah nach der Formel (4), wobei $\frac{\overline{C}_k - C_p}{R} = \frac{7{,}30 - 4{,}965}{1{,}984} = 1{,}178$ gesetzt wurde.

7. Die Genauigkeit der Methode. Im § 3 wurde die Formel (4) abgeleitet, mit deren Hilfe die Konstante l_0' berechnet wird. Wir wollen den Einfluß der ungenauen Bestimmung der in dieser Formel vorkommenden Größen auf die Genauigkeit des Resultats betrachten.

a) Das Produkt $T_n' \cdot T_n$ ergibt einen Fehler von 1%. b) Das Glied $\frac{1}{T_n' - T_n}$ bringt, wenn die Beobachtung mit einer intensiven Lichtquelle, z. B. dem Lichtbogen erfolgt, auch einen Fehler bis zu 1% mit sich, weil dabei die Temperaturdifferenz bis auf 0,4° bestimmt werden kann, was bei $T = 40°$ 1% ausmacht. c) Die Größe $K = \frac{l_1}{l_2}$ kann mit einer Genauigkeit bis zu 1,5% bestimmt werden; daher beträgt der Fehler des Ausdrucks in eckigen Klammern der Formel (4) etwa 1% (für $K = 5$). d) Wir nehmen an, daß $\frac{\overline{C}_k - C_p}{R} = \frac{7{,}30 - 4{,}965}{1{,}984} = 1{,}178$ ist. Es ist aber möglich, daß $\overline{C}_k$ sich ändert, doch führt dieser Umstand in die Bestimmung der Konstante l_0' nur einen geringen Fehler ein, weil $\frac{\overline{C}_k - C_p}{R} \cdot \log \frac{T_n'}{T_n}$ etwa 20 mal kleiner als $\log K$ ist. Wenn angenommen wird, daß $\frac{\overline{C}_k - C_p}{R}$ vom Schmelzpunkt (371° abs.) bis zu 640° (die höchste Temperatur, bei welcher die Beobachtungen ausgeführt wurden) sich um 35% ändert, so wird, wie die Rechnung zeigt, in die Bestimmung der Konstante l_0' ein Fehler von 1,8% eingeführt (für K gleich etwa 5)[1].

[1] Ladenburg und Minkowski weisen darauf hin, daß $\overline{C}_k$ von der Temperatur abhängen kann und daß Wüst, Meuthen und Durrer gefunden haben, daß die spezifische Wärme des geschmolzenen Zn und einiger anderer Metalle nicht konstant ist und sich um eine ähnliche Größe ändert; sie bemerken auch,

Insgesamt kann jede einzelne Bestimmung der Konstante l_0' mit einer Genauigkeit von 3% ausgeführt werden.

8. Berechnung der chemischen Konstante. Der für die Verdampfungswärme erhaltene Wert kann zur Berechnung der chemischen Konstanten benutzt werden. Ladenburg und Minkowski[1] haben für Natrium, bei Benutzung des auf Grund der Untersuchung von Minkowski und der Messungen von Haber und Zisch bestimmten Wertes von $l_0' = 26{,}365$, C zu 0,846 berechnet. Auf Grund der Theorie, die von Stern[2] und anderen entwickelt wurde, und in recht guter Übereinstimmung mit den an H_2-, Hg-, A-, Cd-, Zn-Dämpfen ausgeführten Messungen ist, kann erwartet werden, daß für Natrium $C = 0{,}46$ sein muß; diese Zahl unterscheidet sich von der durch Ladenburg und Minkowski bestimmten Zahl um 85%. Die hauptsächlichen Fehlerursachen bei der Berechnung der chemischen Konstante bildet die Ungenauigkeit der Bestimmung der Verdampfungswärme, die ihrerseits aus der Dampfdruckkurve des gesättigten Dampfes ermittelt wird. Eine Vergrößerung von l_0' um nur 5% z. B. hat eine Verdopplung der chemischen Konstante zur Folge. Nimmt man für l_0' den als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Wert $l_0' = 24{,}9 \cdot 10^3$ an und entnimmt man der Arbeit von Haber und Zisch den Wert für den Dampfdruck (was Ladenburg und Minkowski auch getan haben), so erhält man für C den Wert 0,43, d. h. einen um 0,42 kleineren Wert, als Ladenburg und Minkowski. Führt man aber für den Dampfdruck des Natriums den Wert von Rodebush und De Vries[3] ein, welcher sich von dem von Haber und Zisch um 25% unterscheidet, so wird $C = 0{,}50$.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine neue Kompensationsmethode zur Bestimmung der Änderung der Zahl der Dispersionszentren mit der Temperatur ausgearbeitet worden, die bei jeder Absorptionslinie angewendet werden kann.

2. Mit Hilfe dieser Methode kann auch festgestellt werden, ob die Zahl der Dispersionszentren dem Dampfdruck des gesättigten Dampfes proportional ist.

---

daß Braun, der seine Untersuchungen nach Wüst ausgeführt hat, das entgegengesetzte Resultat erhalten hat, nämlich, daß die spezifische Wärme des Zn und Cd vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt beinahe konstant ist (R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **8**, 137, 1922).

[1] R. Ladenburg und R. Minkowski, l. c.; ebenda **6**, 153, 1921.

[2] Vgl. Zusammenfassung von O. Stern, ZS. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.

[3] W. H. Rodebush und Th. De Vries, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2488, 1925.

3. Die ausgearbeitete Methode ist auf die Linien D_1 und D_2 des Natriums angewendet worden; es hat sich gezeigt, daß die Änderung der Zahl der Dispersionszentren proportional der Änderung der Dichte des gesättigten Dampfes ist.

4. Mittels der gewonnenen Abhängigkeit der Dichte des gesättigten Natriumdampfes von der Temperatur ist die Verdampfungswärme ermittelt und mit deren Hilfe die chemische Konstante von Nernst umgerechnet worden. Für C ergibt sich der Wert 0,43, falls der Dampfdruck der Arbeit von Haber und Zisch, und 0,50, wenn er der Arbeit von Rodebush und De Vries entnommen wird. Der theoretische Wert ist 0,46.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. S. Roshdestwensky für seine wertvollen Ratschläge und Herrn A. A. Lebedeff für die Leitung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik.

Von **L. Landau** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. Juli 1927.)

Es wird eine Formel für die wellenmechanische Behandlung der Dämpfung aufgestellt. Mit ihrer Hilfe werden einige diesbezügliche Fragen untersucht; auch die Kohärenzerscheinungen finden ihre Aufklärung. Ein Ausdruck für spontane Emission wird ermittelt, und die Intensitätsfrage der Spektrallinien auf diese Weise gelöst.

§ 1. Gekoppelte Systeme in der Wellenmechanik. In der Wellenmechanik kann ein System nicht eindeutig definiert werden; wir haben es immer mit einer Wahrscheinlichkeitsgesamtheit zu tun (statistische Auffassung)[1]. Ist das System mit einem anderen gekoppelt, so tritt in seinem Verhalten eine doppelte Unbestimmtheit auf.

Der Zustand des ersten Systems sei charakterisiert durch die Größen a_n in

$$\psi = \sum a_n \psi_n; \tag{1}$$

für das zweite gelte

$$\psi' = \sum b_r \psi'_r. \tag{2}$$

Die Schrödingersche Funktion für beide Systeme zusammen ist dann:

$$\Psi = \psi\psi' = \sum_n \sum_r a_n b_r \psi_n \psi'_r = \sum_n \sum_r c_{nr} \psi_n \psi'_r, \tag{3a}$$

wo

$$c_{nr} = a_n b_r. \tag{3b}$$

Tritt eine Kopplung auf, so wird c_{nr} Funktion der Zeit und kann nicht mehr der Gleichung (3b) gemäß zerlegt werden. Es können also a_n und b_r hier nicht mehr einzeln angewandt werden.

Für eine Funktion f der Koordinaten (und Momente) des ersten Systems allein erhalten wir:

$$\begin{aligned} \bar{f}^{\,2} &= \int f \Psi \Psi^* d\tau\, d\tau' \\ &= \sum_n \sum_m \sum_r c^*_{nr}\, c_{mr} \int f \psi^*_n \psi_m d\tau = \sum_n \sum_m a_{nm} f_{nm} \end{aligned} \tag{4a}$$

wo

$$a_{nm} = \sum_r c^*_{nr} c_{mr}, \tag{4b}$$

und

$$f_{nm} = \int f \psi^*_n \psi_m d\tau$$

---

[1] Wie W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927) jüngst gezeigt hat, liegt der Grund dafür im Wesen der Sache selbst; somit ist endlich die Modellfrage für die Wellenmechanik gelöst. Über den Zusammenhang mit der klassischen Mechanik siehe D. Iwanenko und L. Landau, ZS. d. russ. Phys.-chem. Ges. 1927, S. 253 (russisch).

[2] $\bar{f}$ bezeichnet den Wahrscheinlichkeitsmittelwert für f.

die Matrixkomponenten von f bezeichnen. Es kann also jetzt der „Zustand" des Systems durch die Größen α_{nm} charakterisiert werden. Für ein durch die Größen a_n determiniertes System gilt, wie bekannt:

$$\bar{f} = \int f \psi \psi^* d\tau = \sum_n \sum_m a_n^* a_m f_{nm}. \tag{5}$$

In diesem speziellen Falle wird also α_{nm} gleich $a_n^* a_m$; im allgemeinen ist eine solche Darstellung nicht möglich, und α_{nm} ist dann als ein gewisser Mittelwert dieser Größe aufzufassen.

§ 2. Die Hohlraumstrahlung in der Wellenmechanik. Die Wellenmechanik operiert gewöhnlich mit Objekten einer begrenzten Zahl von Freiheitsgraden. Das allgemeine Problem der Quantelung des elektromagnetischen Feldes (die Quantenelektrodynamik) bietet noch unüberwindliche Schwierigkeiten. Kommt es aber nicht auf die Struktur des Feldes an, sondern nur auf die Eigenschaften der Strahlung, als Ganzes betrachtet, so gestaltet sich die Frage wesentlich einfacher.

Denken wir uns die Strahlung eingeschlossen in ein Gefäß von beliebiger Form, so zerfällt sie bekanntlich in voneinander unabhängige Eigenschwingungen, im allgemeinen von verschiedener Frequenz. Da jeder Eigenschwingung ein besonderer Freiheitsgrad entspricht, so besitzt ein solches System eine wenn auch unendliche, so doch diskrete Reihe von Freiheitsgraden. Wegen ihrer Unabhängigkeit voneinander kann jede Eigenschwingung einzeln gequantelt werden.

Als Koordinate einer Eigenschwingung wählen wir die Phase der ihr entsprechenden elektrischen (oder magnetischen) Kraft für einen bestimmten Punkt[1]. Es ist

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega, \tag{6}$$

worin φ die Phase und ω die mit 2π multiplizierte Frequenz der Eigenschwingung bezeichnen. Führen wir nun die Energie E ein, so kann (6) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{dE}{d\frac{E}{\omega}} = \frac{\partial H}{\partial p}, \tag{7}$$

wobei $H = E$ die Hamiltonsche Funktion ist und

$$p = \frac{E}{\omega} \tag{8}$$

[1] Hier folge ich den Ideen von P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927). Die Einführung von Lichtquanten ist jedoch willkürlich und nicht notwendig.

als das der Koordinate φ entsprechende Moment aufgefaßt werden muß (die zweite Hamiltonsche Gleichung ergibt infolge der Beziehung $\frac{dE}{dt} = 0$ eine Identität).

Um jetzt die Schrödingersche Gleichung zu gewinnen, bedienen wir uns der Operatorenmethode. Aus

$$\omega p - E = 0$$

ergibt sich

$$\frac{h^1}{i}\omega\frac{\partial\varphi}{\partial\psi} + \frac{h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0,$$

oder

$$\omega\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{9}$$

Da φ eine zyklische Koordinate ist, so müssen die zulässigen Lösungen von (9) die Periode 2π haben; die Größe E (Energie!) muß für jede Kombination solcher Lösungen positiv sein. Die Teilung der Veränderlichen ergibt

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ir(\varphi-\omega t)}, \tag{10}$$

wobei r eine Konstante ist, welche (infolge der ersten Bedingung) nur ganzzahlige Werte annimmt. Für die Energie erhalten wir:

$$E_r = rh\omega; \tag{11}$$

r muß also positiv sein[2]. Weiterhin werden wir auch die Größen $e^{i\varphi}$ und $e^{-i\varphi}$ gebrauchen; bei den ihnen entsprechenden Matrizen sind alle Glieder außer

$$|e^{i\varphi}|_{r,r-1} = e^{i\omega t} \text{ und } |e^{-i\varphi}|_{r-1,r} = e^{-i\omega t} \tag{12}$$

gleich Null.

§ 3. Die Dämpfung bei Atomgebilden. In Anbetracht der Ergebnisse des vorigen Paragraphen sind hier, da die Dämpfungserscheinungen durch die Rückwirkung des Atomstrahlungsfeldes hervorgerufen werden, die Methoden der gewöhnlichen Störungstheorie anwendbar.

Die Störungsfunktion ist, wie bekannt:

$$\eta = \mathfrak{G}\mathfrak{E}, \tag{13}$$

wobei $\mathfrak{G}$ den Polarisationsvektor und $\mathfrak{E}$ die elektrische Kraft im Mittelpunkt des Atoms bezeichnet. Die letztere kann als Summe der den

[1] h bezeichnet die durch 2π dividierte Plancksche Konstante.

[2] Aus (11) kann die Plancksche Strahlungsformel durch unmittelbare Anwendung der Plankschen Statistik erhalten werden (siehe auch D. Iwanenko und L. Landau, ZS. f. Phys. **42**, 562, 1927).

einzelnen Eigenschwingungen entsprechenden elektrischen Kräfte dargestellt werden:

$$\mathfrak{E} = \sum_x \mathfrak{E}_x \eta = \mathfrak{E} \sum_x \mathfrak{E}_x. \tag{14}$$

Wählen wir den Mittelpunkt zu dem die Phase bestimmenden Aufpunkt, so ist

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{e}_x \cos \varphi_x, \tag{15}$$

worin $\mathfrak{e}_x$ von der Zeit unabhängig ist. Für die Totalenergie einer Eigenschwingung gilt aber

$$\begin{aligned} E_x &= \int \frac{1}{8\pi} \overline{(\mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{H}_x^2)}^* dV = \int \frac{1}{4\pi} \overline{\mathfrak{E}_x^2} dV \\ &= \int \frac{1}{4\pi} \mathfrak{e}_x^2 \overline{\cos^2 \varphi_x} dV = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{e}_x^2 dV, \end{aligned} \tag{16}$$

oder für den Raummittelwert von $\mathfrak{e}_x^2$:

$$E_x = \frac{1}{8\pi} V \overline{\overline{\mathfrak{e}_x^2}} \qquad \overline{\overline{\mathfrak{e}_x^2}} = \frac{8\pi E_x}{V},$$

und daher:

$$\mathfrak{e}_x = \sqrt{\frac{8\pi E_x}{V}}\, \mathfrak{n}_x, \tag{17}$$

wo $\mathfrak{n}_x$ nur von der Lage des Mittelpunktes abhängt und der Bedingung

$$\overline{\overline{\mathfrak{n}_x^2}} = 1 \tag{18}$$

genügt. Durch Einsetzen von (17) in (15) erhalten wir

$$\mathfrak{E}_x = \sqrt{\frac{8\pi E_x}{V}} \cos \varphi_x \mathfrak{n}_x. \tag{19}$$

Fassen wir jetzt E_x und $\cos \varphi_x$ als Matrizen auf, so muß η und folglich $\mathfrak{E}_x$ symmetrisiert werden:

$$\mathfrak{E}_x = \sqrt{\frac{2\pi}{V}} (\sqrt{E_x}\, e^{i\varphi_x} + e^{-i\varphi_x} \sqrt{E_x})\, \mathfrak{n}_x. \tag{20}$$

Nach der allgemeinen Störungstheorie gilt für die Koeffizienten c_N in $\psi = \sum c_N \psi_N$

$$\frac{dc_N}{dt} = \frac{i}{h} \sum_M \eta_{NM} c_M. \tag{21}$$

* Hier wird nach der Zeit gemittelt.

Indem wir außer den Atomquantenzahlen n $(m, k \ldots)$ noch Strahlungsquantenzahlen r_x einführen, ergibt sich für unseren Fall infolge (14) und (19) einerseits, (11) und (12) andererseits:

$$\frac{d}{dt} c(r_x, n) = i \sum_y \sum_m \left\{ c(r_x - \delta_{xy}, m) \sqrt{\frac{2\pi r_y \omega_y}{hV}} e^{i\omega_y t} + c(r_x + \delta_{xy,m}) \sqrt{\frac{2\pi (r_y + 1)\omega_y}{hV}} e^{-i\omega_y t} \right\} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{nm}, \tag{22}$$

worin

$$\delta_{xy} = 0 \text{ bei } x \neq y$$
$$\delta_{xy} = 1 \text{ bei } x = y.$$

Der Einfachheit wegen wählen wir als Anfangszustand einen auf gewöhnliche Art (vgl. § 1) determinierten „Zustand" des Atoms; die endgültigen Formeln können ohne weiteres auf den allgemeinen Fall übertragen werden. Da das früher ausgestrahlte Feld auf das Atom keine Wirkung ausübt, so setzen wir außerdem noch voraus, daß im Anfangsmoment überhaupt kein Strahlungsfeld vorhanden ist; alle Koeffizienten c außer den $c(o, n)$ sind somit gleich Null. Für den nächsten Moment müssen noch die $c(\delta_{xy}, n)$ eingeführt werden, da nur sie, wie (22) zeigt, einen von Null abweichenden Zeitquotienten haben.

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt} c(\delta_{xy}, n) &= i \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{i\omega_y t} \sum_m c(0, m) \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{nm} \\ \frac{d}{dt} c(0, n) &= i \sum_y \sum_m c(\delta_{xy}, m) \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{-i\omega_y t} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{nm}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Der Atomzustand wird nach (4) durch die Größen

$$\alpha_{nm} = c^*(0, n) c(0, m) + \sum_y c^*(\delta_{xy}, n) c(\delta_{xy}, m) \tag{24}$$

charakterisiert. Der Zeitquotient von α_{nm} ist:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{nm}}{dt} = i \sum_k \sum_y \Bigg\{ & c^*(0, n) c(\delta_{xy}, k) \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{-i\omega_y t} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{mk} \\ & - c^*(\delta_{xy}, k) c(0, m) \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{i\omega_y t} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{kn} \\ & + c^*(\delta_{xy}, n) c(0, k) \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{i\omega_y t} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{mk} \\ & - c^*(0, k) c(\delta_{xy}, m) \sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}} e^{-i\omega_y t} \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{kn} \Bigg\}. \end{aligned} \tag{25}$$

Setzen wir die Anfangsbedingungen $c_0(\delta_{xy}, n) = 0$ unmittelbar in (25) ein, so gelangen wir zu dem absurden Schluß $\frac{d\alpha_{nm}}{dt} = 0$. Die Ursache davon liegt offenbar in der Divergenz der unendlichen Frequenzsummen S. Um ein plausibleres Resultat zu erlangen, wenden wir (25) nicht auf den Anfangsmoment an, sondern auf einen weiteren Moment T. Im selben Annäherungsgrade ist dann

$$\left.\begin{aligned} c(\delta_{xy}, n) &= i\sqrt{\frac{2\pi\omega_y}{hV}}\sum_m c_0(0,m)\int_0^T \mathfrak{n}_y \mathfrak{E}_{nm} e^{i\omega_y t}\,dt \\ c(0,n) &= c_0(0,n), \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

und folglich in Anbetracht der Beziehung $\alpha^{(0)}_{nm} = c_0^*(0,n)\,c_0(0,m)$:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{nm}}{dt} = \sum_k\sum_e \mathsf{S}_y \frac{2\pi\omega_y}{hV}\Big\{ &-\alpha^{(0)}_{ne}\mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{mk}e^{-i\omega_y T}\int_0^T \mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{ke}e^{i\omega_y t}dt \\ &-\alpha^{(0)}_{em}\mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{kn}e^{i\omega_y T}\int_0^T \mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{ek}e^{-i\omega_y t}\,dt + \alpha^{(0)}_{ek}\mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{mk}e^{i\omega_y T}\int_0^T \mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{en}e^{-i\omega_y t}\,dt \\ &+\alpha^{(0)}_{ke}\mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{kn}e^{-i\omega_y T}\int_0^T \mathfrak{n}_y\mathfrak{E}_{me}e^{i\omega_y t}\,dt\Big\}. \end{aligned} \tag{27}$$

Da wir uns das Volumen V unendlich groß denken, so können die Frequenzsummen durch Integrale ersetzt werden. Die Zahl der Eigenschwingungen zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist, wie bekannt,

$$N_\omega d\omega = V\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\,d\omega. \tag{28}$$

An Stelle eines jeden Ausdruckes vom Typus

$$\mathfrak{n}\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{n}\mathfrak{B}$$

muß infolge der hier auftretenden Mittelung in Anbetracht von (18)

$$\frac{1}{3}\mathfrak{A}\mathfrak{B} \tag{29}$$

gesetzt werden. Die Gleichung (27) kann daher folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{nm}}{dt} = \sum_k\sum_e \int_0^\infty \Big\{ &\alpha^{(0)}_{ek}\mathfrak{E}_{mk}e^{i\omega T}\int_0^T \mathfrak{E}_{en}e^{i\omega t}dt + \alpha^{(0)}_{ke}\mathfrak{E}_{kn}e^{-i\omega T}\int_0^T \mathfrak{E}_{me}e^{i\omega t}dt \\ &-\alpha^{(0)}_{ne}\mathfrak{E}_{mk}e^{-i\omega T}\int_0^T \mathfrak{E}_{ke}e^{i\omega t}dt - \alpha^{(0)}_{em}\mathfrak{E}_{kn}e^{i\omega T}\int_0^T \mathfrak{E}_{ek}e^{-i\omega t}dt\Big\}\frac{2\omega^3}{\pi h c^3}\,d\omega, \end{aligned} \tag{30}$$

Eine Reihe von Erwägungen, welche ich hier nicht anführe, zeigt, daß die hier auftretenden (divergierenden!) Doppelintegrale als unabhängig von der oberen Grenze T zu gelten haben. Erweitern wir die letztere zur Unendlichkeit, so ergibt sich, indem wir nach Anwendung der Theorie des Fourierschen Integrals zum Anfangsmoment zurückkehren:

$$\frac{d\alpha_{nm}}{dt} = \sum_k \sum_e \frac{2i}{3hc^3} \left\{ \alpha_{ek} \mathfrak{E}_{mk} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^+_{en} - \alpha_{ke} \mathfrak{E}_{kn} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^-_{me} + \alpha_{ne} \mathfrak{E}_{mk} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^-_{ke} - \alpha_{em} \mathfrak{E}_{kn} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^+_{ek} \right\}$$

oder

$$\frac{d\alpha_{nm}}{dt} = \sum_k \sum_e \frac{2i}{3hc^3} \left\{ \alpha_{ke} \left(\mathfrak{E}_{me} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^+_{kn} - \mathfrak{E}_{kn} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^-_{me} \right) + \alpha_{nk} \mathfrak{E}_{me} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}_{ek} - \alpha_{em} \mathfrak{E}_{kn} \frac{d^3}{dt^3} \mathfrak{E}^+_{ek} \right\}; \tag{31}$$

die Zeichen + und — bedeuten, daß nur der Teil genommen wird, welcher positive bzw. negative Frequenzen enthält. Dies rührt daher, daß nur nach positiven ω integriert wird.

Die Formel (31) ist für die Theorie der Dämpfungserscheinungen von fundamentaler Bedeutung. Die Größen a_n können bei diesem Problem keine Verwendung finden; um den „Atomzustand" zu charakterisieren sind die Größen α_{nm} einzuführen.

Haben die äußeren Einwirkungen auf das Atom einen quasi periodischen Charakter, so verändern sich unter dem Einfluß der Dämpfung die Größen α_{nm} in einer bestimmten Richtung und streben dabei (in erster Annäherung) asymptotisch zu bestimmten Werten. Den solchen Werten von α_{nm} entsprechenden „Atomzustand" wollen wir als Nullzustand bezeichnen. Zuweilen gibt es auch mehrere solche Zustände, von denen einige metastabil sein können.

Für eine beliebige Größe f mit der Matrix f_{nm} erhalten wir aus (4b)

$$\frac{d\tilde{f}}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n \sum_m \alpha_{nm} f_{nm} = \sum_n \sum_m \left(\alpha_{nm} \frac{df_{nm}}{dt} + \frac{d\alpha_{nm}}{dt} f_{nm} \right)$$
$$= \frac{d_0 \tilde{f}}{dt} + \sum_n \sum_m \frac{d\alpha_{nm}}{dt} f_{nm}; \tag{32}$$

$\frac{d_0 f}{dt}$ bezeichnet den Zeitqoutienten von f, welcher ohne Berücksichtigung

der Dämpfung erhalten wird. Das Einsetzen von (31) ergibt, indem wir zu Matrizenbezeichnungen übergehen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{df}{dt} &= \frac{d_0 f}{dt} + \frac{2i}{3hc^3}\left(\frac{d^3\mathfrak{C}^+}{dt^3} f\mathfrak{C} - \mathfrak{C} f \frac{d^3\mathfrak{C}^-}{dt^3} + f\mathfrak{C}\frac{d^3\mathfrak{C}^-}{dt^3} - \frac{d^3\mathfrak{C}^+}{dt^3}\mathfrak{C}f\right)\\ &= \frac{d^0 f}{dt} + \frac{2}{3c^3}\left(\frac{d^3\mathfrak{C}^+}{dt^3}\mathfrak{F} + \mathfrak{F}\frac{d^3\mathfrak{C}^-}{dt^3}\right), \quad \text{wobei} \quad f\mathfrak{C} - \mathfrak{C}f = \frac{h}{i}\mathfrak{F}.\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Für $f =$ const ist auch das Dämpfungsgebiet in (33) gleich Null was wohl zu erwarten war. Dasselbe gilt infolge der Vertauschungsrelationen auch für jede Funktion der Koordinaten allein. Für ein Elektronenmoment $\mathfrak{H}$ erhalten wir:

$$\frac{d\mathfrak{H}}{dt} = \frac{d_0\mathfrak{H}}{dt} - \frac{2e}{3c^3}\left(\frac{d^3\mathfrak{C}^+}{dt^3} + \frac{d^3\mathfrak{C}^-}{dt^3}\right) = \frac{d_0\mathfrak{H}}{dt} - \frac{2e}{3c^3}\frac{d^3\mathfrak{C}}{dt^3} \tag{34}$$

($e =$ die Ladung des Elektrons). Diese Gleichung steht in vollem Einklang mit der klassischen Theorie. Da lineare Beziehungen stets ohne Veränderung in die Wellenmechanik übergehen, so kann diese Folgerung zur Rechtfertigung von (31) dienen. Setzen wir f gleich der Energie ε des Atomsystems, so folgt:

$$\mathfrak{F} = \frac{d\mathfrak{C}}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{2}{3c^3}\left(\frac{d^3\mathfrak{C}^+}{dt^3}\frac{d\mathfrak{C}}{dt} + \frac{d\mathfrak{C}}{dt}\frac{d^3\mathfrak{C}^-}{dt^3}\right). \tag{35}$$

Um aus dieser Formel einen Ausdruck für die Energieausstrahlung zu erhalten, folgen wir der klassischen Theorie; der Ausschluß eines Totaldifferentials ergibt:

$$\mathfrak{J} = -\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3c^3}\left(\frac{d^2\mathfrak{C}^+}{dt^2}\frac{d^2\mathfrak{C}}{dt^2} + \frac{d^2\mathfrak{C}}{dt^2}\frac{d^2\mathfrak{C}^-}{dt^2}\right). \tag{36}$$

Diese Formel ist nicht nur für die Dämpfungstheorie von Wichtigkeit, sondern auch für die wellenmechanische Darstellung der Strahlungsintensität, welche aus dem Ausdruck für das „mittlere“ [im Sinne der Anm. zu (5)] Feld nicht zu gewinnen ist[1].

Für den Bereich des kontinuierlichen „Spektrums“ müssen die Summen in (31) durch Integrale ersetzt werden.

§ 4. Einige spezielle Anwendungen. Nun wollen wir die gewonnenen Resultate auf Systeme anwenden, die, abgesehen von der

[1] Der Ausdruck für das Quadrat einer Größe ist in der Wellenmechanik nicht gleich dem Quadrat des Ausdrucks dieser Größe — die Größen a_n müssen immer homogen in zweiter Potenz auftreten. Die von G. Joos (Münch. Ber. 1927, S. 399, Nr. 3) gewonnenen Resultate sind daher unbefriedigend.

Dämpfung, konservativ sind. Bei solchen Systemen gilt, wie bekannt, für eine beliebige, explizite von der Zeit unabhängige Größe f:

$$f_{nm} = f^{nm} e^{i\omega_{nm}t}, \tag{37 a}$$

$$\bar{f} = \sum_k \sum_m a_{nm} f_{nm} = \sum_k \sum_m a_{nm} f^{nm} e^{i\omega_{nm}t}, \tag{37 b}$$

wo

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar}(E_n - E_m),$$

und f^{nm} von der Zeit nicht abhängen.

Um einen Ausdruck für die Intensität der Spektrallinien zu bekommen, benutzen wir die Formel (36):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}^{nm} &= \frac{2}{3c^3}\left(\sum_k^{E_k<E_n} \omega_{nk}^2 \omega_{km}^2 \mathfrak{S}^{nk}\mathfrak{S}^{kn} + \sum_k^{E_k<E_m} \omega_{nk}^2 \omega_{km}^2 \mathfrak{S}^{nk}\mathfrak{S}^{km}\right) \\ \bar{\mathfrak{J}} &= \sum_n \sum_m a_n^* a_m \mathfrak{J}^{nm} e^{i\omega_{nm}t} \end{aligned}\right| \tag{38}$$

oder nach der Zeitmittelung:

$$\bar{\bar{\mathfrak{J}}} = \sum_n |a_n|^2 \mathfrak{J}^{nn} = \sum_n^{E_n>E_k} \sum_k \frac{2}{3c^3} \omega_{nk}^4 |\mathfrak{S}_{nk}|^2 |a_n|^2. \tag{39}$$

Jedes Glied dieser Formel ist als Intensität der Strahlung der entsprechenden Frequenz aufzufassen. Die charakteristischen Intensitätseigenschaften (natürlich auch Polarisation und dergleichen) einer Spektrallinie entsprechen somit völlig dem Amplitudenkoeffizienten des Strahlungsfeldes $\left(\text{Matrixkomponent von } \frac{d^2\mathfrak{S}}{dt^2}\right)$. Außerdem ist, wie zu erwarten war, die Strahlungsintensität für eine Frequenz ω_{nk} der Größe $|a_n|^2$, oder nach der üblichen Terminologie der Anzahl der Atome im Anfangszustand (Zustand mit höherem Energiewert) proportional.

Um den Dämpfungsprozeß zu analysieren, wenden wir uns zur Hauptformel (31)

$$\begin{aligned} \frac{da_{nm}}{dt} = &\sum_k^{E_k>E_n} \sum_e \frac{2\omega_{kn}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}^{kn}\mathfrak{S}^{me} e^{i(\omega_{ke}+\omega_{mn})t} a_{ke} \\ &+ \sum_k^{E_e>E_m} \sum_e \frac{2\omega_{em}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}^{kn}\mathfrak{S}^{me} e^{i(\omega_{ke}+\omega_{mn})t} a_{ke} \\ &- \sum_k^{E_k>E_e} \sum_e \frac{2\omega_{ke}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}^{me}\mathfrak{S}^{ek} e^{i\omega_{mk}t} a_{nk} \\ &- \sum_k^{E_k<E_e} \sum_e \frac{2\omega_{ek}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}^{kn}\mathfrak{S}^{ek} e^{i\omega_{en}t} a_{em}, \end{aligned} \tag{40 a}$$

und bei $m = n$:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha_{nn}}{dt} = &\sum_k \sum_e \frac{2\omega_{kn}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}_{kn}\mathfrak{S}_{ne}e^{i\omega_{ke}t}\alpha_{ke} \\ &+ \sum_k \sum_e \frac{2\omega_{en}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}_{kn}\mathfrak{S}_{ne}e^{i\omega_{ke}t}\alpha_{ke} \\ &- \sum_k \sum_e \frac{2\omega_{ke}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}_{ne}\mathfrak{S}_{ek}e^{i\omega_{nk}t}\alpha_{nk} \\ &- \sum_k \sum_e \frac{2\omega_{ek}^3}{3hc^3} \mathfrak{S}_{kn}\mathfrak{S}_{ek}\alpha_{en}.\end{aligned} \tag{40 b}$$

Sind alle Frequenzen ω_{nm} voneinander verschieden [1], so ergibt die Mittelung nach der Zeit:

$$\overline{\frac{d\alpha_{nn}}{dt}} = -\left\{\sum_e \frac{2\omega_{me}^3}{hc_3}|\mathfrak{S}_{me}|^2 + \sum_k \frac{2\omega_{nk}^3}{3hc^3}|\mathfrak{S}_{nk}|^2\right\}\alpha_{nn}. \tag{41 a}$$

$$\overline{\frac{d\alpha_{nn}}{dt}} = \sum_k \frac{4\omega_{kn}^3}{3hc^3}|\mathfrak{S}_{kn}|^2\alpha_{kk} - \alpha_{nn}\sum_k \frac{4\omega_{nk}^3}{3hc^3}|\mathfrak{S}_{nk}|^2. \tag{41 b}$$

(41 b) ergibt sich auch aus den elementaren Vorstellungen (α_{nn} entspricht der Größe $|a_n|^2$). Auch die Beziehung

$$J(\omega_{nm}) = |a_n|^2 A_{nm} h\omega_{nm},$$

wo

$$A_{nm} = \frac{4\omega_{nm}^3}{3hc^3}|\mathfrak{S}_{nm}|^2 \tag{42}$$

Einsteins Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission bezeichnet, steht damit im Einklang. Für die Verweilungszeit τ_n im n-ten Zustand bekommen wir aus (41 b):

$$\frac{1}{\tau_n} = \sum_k A_{nk}. \tag{43}$$

Der Zustand mit minimalem Energiewert (Normalzustand des Atoms) stellt hier offenbar den Nullzustand dar. Zustände mit höheren Energien, die keine Übergänge zum Nullzustand zeigen, sind natürlich nur metastabil; eine weitere Annäherung in (31) ergibt die Verweilungszeit auch für diese Zustände.

---

[1] Die Mehrzahl der nachfolgenden Resultate gilt auch für die gewöhnlichen Fälle der Eigenwertentartung (Richtungsentartung, Mehrkörperproblem).

Die Gleichung (40 a) zeigt, daß die Größen a_{nm} mit der Zeit stets durchschnittlich abnehmen. Der Grund dafür liegt, da die Intensität der Strahlung sich nach (39) und (41 b) ganz anders verhält, offenbar in der zunehmenden Phasenunbestimmtheit, welche eine Verminderung der Kohärenzfähigkeit der Strahlung herbeiführt[1]. Für die „Dauer" der Kohärenz τ_{nm} erhalten wir aus (41 a)

$$\frac{1}{\tau_{nm}} = \lambda_{nm} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m}\right). \tag{44}$$

An Stelle der Größen α_{nm}, die dem ungestörten System entsprechen und nun Funktionen der Zeit werden, können wir auch von der Zeit unabhängige Größen gebrauchen:

$$\widetilde{f} = \sum_n \sum_m \alpha'_{nm} f'_{nm}, \tag{45}$$

wo α'_{nm} die willkürlichen Konstanten bezeichnen. Wenn wir, um die Zeit aus (37) zu entfernen, neue Größen

$$\gamma_{nm} = \alpha_{nm} e^{i\omega_{nm}t} \tag{46}$$

einführen, so bekommt (40) folgende Form:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma_{nm}}{dt} = i\omega_{nm}\gamma_{nm} &+ \sum_k^{E_k > E_n} \sum_e \frac{2\omega_{kn}^3}{3hc^3} \mathfrak{F}_{kn}\mathfrak{F}_{me}\gamma_{ke} + \sum_k^{E_e > E_m} \sum_e \frac{2\omega_{em}^3}{3hc^3} \mathfrak{F}_{kn}\mathfrak{F}_{me}\gamma_{ke} \\ &- \sum_k^{E_k > E_e} \sum_e \frac{2\omega_{ke}^3}{3hc^3} \mathfrak{F}_{me}\mathfrak{F}_{ek}\gamma_{nk} - \sum_k^{E_k < E_e} \sum_e \frac{2\omega_{ek}^3}{3hc^3} \mathfrak{F}_{kn}\mathfrak{F}_{ek}\gamma_{km}.\end{aligned} \tag{47}$$

Den exponentiellen Lösungen dieser linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten entsprechen gewisse Verhältnisse zwischen den γ und folglich auch gewisse Ausdrücke f'_{nm} für $\widetilde{f}$. In erster Annäherung ist, indem f'^{nm} eine Konstante bezeichnet

$$\left.\begin{aligned} f'_{nm} &= e^{(i\omega_{nm} - \lambda_{nm})t} f'^{nm} = e^{\frac{i(E_n - E_m) - j_n - j_m}{\hbar} t} f'^{nm} \\ \text{wo} \quad j_n &= \frac{1}{2}\hbar \sum_k^{E_k < E_n} A_{nk} = \sum_k^{E_k < E_n} \frac{2\omega_{nk}^3}{3c^3} |\mathfrak{F}_{nk}|^2. \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Die Größen f'^{nm} sind offenbar lineare Kombinationen der f^{nm}. Sie können leicht aus (46) ermittelt werden. Für den Nullzustand ist offenbar:

$$f'^{00} = f^{00} \tag{49}$$

und

$$\alpha'_{00} = 1, \tag{50}$$

[1] Diese Erscheinung hängt nur zum Teil von dem Dämpfungsprozeß ab; auch das Agens, welches die Ausstrahlung stationär erhält (z. B. schwarze Strahlung, optische Erregung u. a.), ruft Kohärenzstörung hervor.

was die gewöhnliche Bedingung $\sum_n \alpha_{nn} = 1$ ersetzt.

Für die Linienbreite (auch darauf bezieht sich die vorhergehende Anmerkung) ergibt sich

$$\Delta\omega_{nm} = \pi\lambda_{nm} = \frac{1}{h}(\pi j_n + \pi j_m), \tag{51}$$

es kann somit auch der Begriff einer „Termbreite"

$$\Delta E_n = \pi j_n$$

eingeführt werden.

Zum Schluß möchte ich noch meinem lieben Kollegen und Freunde D. Iwanenko für seine fördernde Besprechung und mancherlei Anregung meinen herzlichsten Dank sagen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, zurzeit Baku.

Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. II.

Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur.

Von **Gr. Landsberg** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927.)

Die Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes in einem Quarzkristall von der Temperatur des Kristalls wurde quantitativ untersucht und erwies sich, wie es theoretisch zu erwarten war, als linear.

In der ersten Mitteilung[1] veröffentlichte ich die qualitativen Ergebnisse der Untersuchungen über die molekulare Lichtzerstreuung. In dieser Arbeit beschäftige ich mich mit dem quantitativen Studium der Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur des zerstreuenden Körpers.

§ 1. Da die Lichtintensität bei solchen Versuchen außerordentlich schwach ist, stand mir nur eine Methode zur Verfügung, die der photographischen Photometrie, wie sie z. B. von Cabannes[2] in seinen bekannten Untersuchungen benutzt wurde. Diese Methode beruht auf dem Zusammenhang der Schwärzung einer photographischen Platte mit der Intensität des auffallenden Lichtes. Als Maß der Schwärzung dient die Dichte des Bildes (Δ), welche mittels eines Photometers bestimmt wird, $\Delta = \log \frac{i_0}{i}$, wo i_0 die Helligkeit des Lichtes ist, welches durch einen unbelichteten Teil der Platte (Untergrund) zum Photometer durchgeht, und i die Helligkeit des durch einen geschwärzten Fleck durchgehenden Lichtes bedeutet. Bei konstanter Expositionszeit können wir die Abhängigkeit der Dichte des Bildes von dem Logarithmus der Intensität des auf die Platte wirkenden Lichtes graphisch darstellen. In einem bestimmten Gebiet der Schwärzung (sog. Normalgebiet) ist die Kurve (Δ, log J) eine Gerade, deren Neigung von der Plattensorte und den Entwicklungsbedingungen abhängt. Um diese Gerade darzustellen, müssen wir die Möglichkeit haben, die Lichtintensität in bekannter Weise zu verändern (Intensitätsskale). Die Expositionszeit und Entwicklungsbedingungen sind so zu wählen, daß die Schwärzung im normalen Gebiet bleibt und die erwähnte Gerade möglichst steil verläuft. Bringen wir

[1] Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **43**, 773, 1927.
[2] J. Cabannes, Ann. de phys. (9) **15**, 5, 1921.

jetzt auf dieselbe Platte bei derselben Expositionszeit noch eine Aufnahme, welche von einer unbekannten Intensität stammt, so können wir leicht auf unserer Geraden die Stelle aussuchen, die genau derselben Dichte und also derselben Lichtintensität entspricht, vorausgesetzt, daß die Plattenempfindlichkeit überall dieselbe bleibt. Wir können also diese unbekannte Intensität mit unserer Intensitätsskale (in relativem Maße) messen. Die wichtigste Bedingung, deren Einhaltung für den Erfolg des Verfahrens notwendig ist, ist, wie gesagt, konstante Empfindlichkeit der Platten. Diese Bedingung ist nun schwer zu erfüllen. Nur ganz kleine Teile einer Platte haben wesentlich ein und dieselbe Empfindlichkeit. Deshalb müssen die geschwärzten Flecke sehr klein sein und so dicht wie möglich nebeneinander liegen. Die Ausphotometrierung solcher Flecke ist nur mittels eines Mikrophotometers möglich. Mir stand leider nur ein relativ grobes Mikrophotometer zur Verfügung. Es war ein Pulfrichsches Stufenphotometer von Zeiss, ein ausgezeichnetes Instrument[1], welches aber, als Mikrophotometer gebraucht, nur die Photometrierung einer Aufnahme gestattet, deren Fläche nicht kleiner als 5 mm² ist. Ich mußte also mit ziemlich großen kreisförmigen Flecken ($d = 3$ mm) arbeiten und durfte die Entfernung benachbarter Aufnahmen auch nicht kleiner als 3 mm wählen, um den Untergrund zwischen den Aufnahmen photometrieren zu können. Das bringt mit sich, daß ich nicht mehr als 12 Aufnahmen auf eine Platte bekommen konnte und außerdem alle diese Aufnahmen eine ziemlich große Fläche (ungefähr 3 cm²) der photographischen Platte in Anspruch nahmen (s. Fig. 1), was für die Genauigkeit der photographischen Methode sehr ungünstig ist[2]. Um einen solch großen Teil der Platten ausnutzen zu können, muß man eine sehr homogene photographische Schicht haben. Nur mit Ilford extra-sensitiv-Platten konnte ich ziemlich gute Resultate erhalten. Die Agfa-Platten, ebenso einige russische Platten, welche ich untersucht habe, zeigten sich nicht homogen genug.

§ 2. Meine experimentelle Anordnung war in wesentlichsten Zügen dieselbe, wie sie mir für meine erste Arbeit diente[3]. Als Lichtquelle verwendete ich wieder eine Punktlichtlampe, diesmal aber eine Punktlichtlampe von Osram, für Gleichstrom, 300 K. Die Lampe wurde von

[1] Für die Überlassung dieses Photometers, welches dem Klinischen Institut der 1. Universität, Moskau, gehört, bin ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Selenin, größte Dankbarkeit schuldig.

[2] Siehe z. B. Cabannes, l. c.

[3] Gr. Landsberg, l. c.

der Akkumulatorenbatterie des Instituts gespeist und die Stromstärke (etwa 4 Amp.) mit einem Amperemeter kontrolliert. Unter diesen Bedingungen war die Helligkeit der Lampe ausgezeichnet konstant, was auch auf photographische Weise geprüft wurde.

Um auf derselben Platte mehrfache Aufnahmen machen zu können, brachte ich an der hinteren Seite meiner Photokamera einen besonderen Ansatz an, welcher die Bewegung der Platte in zwei senkrechten Richtungen gestattete. Eine kleine kreisförmige Blende ($d = 2{,}8$ mm), welche sich dicht vor der Platte befand und natürlich bei der Bewegung der Platte unbeweglich blieb, schnitt aus dem zerstreuten Lichtbündel einen kleinen Teil aus. Wie schon gesagt, mußte ich mich auf 12 Aufnahmen für jede Platte beschränken. Fig. 1 gibt eine solche Photographie in natürlicher Größe wieder. Die Photographien wurden auf Ilford extra-sensitiv-Platten aufgenommen, und zwar wurden nur innere Teile großer Platten (24×30 cm) ausgeschnitten, um die störende Wirkung der Ränder vermeiden zu können. Nach Vorversuchen erwies sich als die günstigste Expositionszeit = 4 Min.; Entwicklungsbedingungen: Methol-Hydrochinonentwickler (für Ilford-Platten), $t = 19^0$ C, Entwicklungszeit = 8 Min.

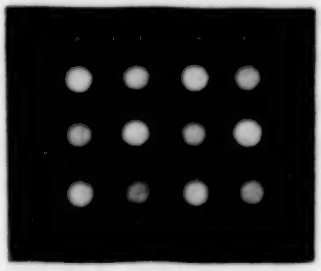


Fig. 1.

Die gewünschte Schwächung des wirkenden Lichtes (Intensitätsskale) erreichte ich mittels geschwärzter Metallnetze verschiedener Dichte, welche vor die Kamera eingeschoben werden konnten. Ihre Extinktionsfähigkeit wurde mit dem Pulfrichschem Photometer ausgemessen. Solche Netze haben einen großen Vorzug vor den gewöhnlichen Blenden, weil ihr Extinktionskoeffizient auch bei einem unhomogenen Lichtbündel von der Wellenlänge unabhängig ist und sie ebensogut im sichtbaren wie im ultravioletten Gebiet brauchbar sind[1]. Tabelle 1 enthält die Durchlässigkeit der von mir benutzten Netze.

Tabelle 1.

Die volle Lichtintensität	100	%	
Das Netz Nr. 1 läßt	90,2	„	durch
„ „ Nr. 2 „	71,0	„	„
„ „ Nr. 3 „	56,7	„	„
„ „ Nr. 4 „	42,6	„	„

[1] Gr. Landsberg, ZS. f. angew. Phys. (russisch) 1925; s. auch Chr. Winter, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 125, 1923.

§ 3. Das ganze Verfahren bestand also im folgenden. Es wurden bei konstanter Expositionszeit auf dieselbe Platte einige Aufnahmen des Lichtes gemacht, welches im Quarzkristall bei verschiedenen Temperaturen zerstreut wird, und zwar wurden bei jeder Temperatur des Kristalls die Aufnahmen mit verschiedenen Metallnetzen ausgeführt. Man erhielt also für jede Temperatur eine Reihe von Flecken, welche verschiedenen und in bekannter Weise sich ändernden Intensitäten entsprechen. Die Dichte der Flecke wurde mittels Mikrophotometers ausgemessen und die Kurven (Δ, log J) gezeichnet. Da die Expositionszeit so gewählt war, daß die Schwärzung aller dieser Flecke im normalen Gebiet blieb, sind die Kurven (Δ, log J) Gerade; und zwar sollen diese Geraden, welche verschiedenen Temperaturen entsprechen, parallel miteinander verlaufen. Ihre Neigung gegen die Achsen hängt von der Plattensorte und den Entwicklungsbedingungen ab. Bei Beibehaltung dieser Bedingungen bekommt man für verschiedene Photographien Gerade gleicher Neigung; für genaue Messungen aber sind nur die Aufnahmen brauchbar, welche auf derselben Platte aufgenommen wurden.

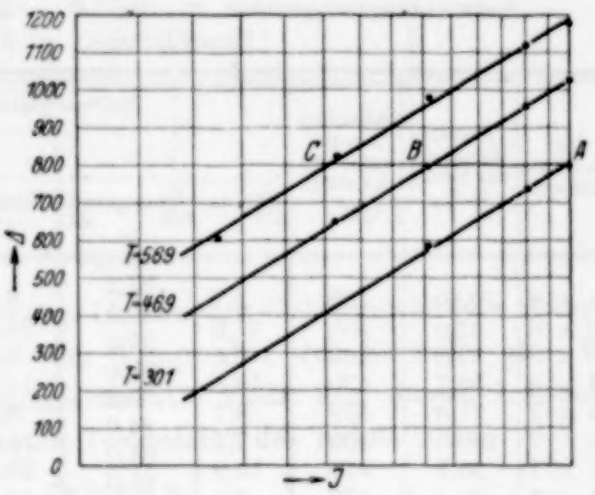


Fig. 2.

Tabelle 2 kann als ein Beispiel solcher Messungen dienen. Um die Genauigkeit der Photometrierung zu erhöhen, wurden die Messungen in ziemlich monochromatischem Lichte (grünes Filter von Zeiss) durchgeführt, und das Vergleichsfeld des Photometers auch mit einem Stück schwach geschwärzter Ilford-Platte bedeckt, um beiden Feldern dieselbe Struktur zu geben. Die absoluten Werte von i und i_0 der Tabelle 2 hängen also von der Auswahl dieses Hilfsstückes ab, und nur ihr Verhältnis i_0/i ist für die Dichte maßgebend. Als Wert der i_0 wurde immer der Mittelwert zweier benachbarter Zahlen genommen.

Fig. 2 gibt die graphische Auswertung der Ergebnisse auf semilogarithmischem Papier wieder. Drei parallele Gerade entsprechen drei Temperaturen des Quarzkristalls. Die Ordinaten sind die Dichte Δ, die Abszissen die Logarithmen der Durchlässigkeitskoeffizienten der Netze,

welche zur Abschwächung des Lichtes dienten. Da die Expositionszeit für alle Aufnahmen konstant bleibt (240 sec), sollen gleiche Schwärzungen gleichen Lichtintensitäten entsprechen. Also zeigt Fig. 2 (Linie ABC z. B.), daß die Intensität des Lichtes, welches von unserem Kristall bei der Temperatur $T = 301^0$ zerstreut wird, gleich 71,5 % bzw. 56,0 % der Intensität des bei der Temperatur $T = 469^0$ bzw. $T = 569^0$ zerstreuten Lichtes ist.

Tabelle 2.

Photographie Nr. 57. Punktlichtlampe Osram = 300 K, Gleichstrom, Stromstärke = 3,95 A, Ilford extra-sensitiv, Methol-Hydrochinon, Entwicklungstemperatur = 19,5° C, Entwicklungszeit = 8 Min., Expositionszeit = 240 sec.

Nr. der Aufnahmen	Durchlässigkeit der Netze in %	Absolute Temperatur des Kristalls T	Photometrierung I Flecke i	Photometrierung I Untergrund i_0	Photometrierung II Flecke i	Photometrierung II Untergrund i_0	Dichte $\Delta = \log \frac{i_0}{i}$ I	Dichte $\Delta = \log \frac{i_0}{i}$ II	Mittelwert der Δ
1 × 8	100,0	568	5,7	87,2	6,4	93,0	1,167	1,185	1,176
2 × 8	42,6	568	21,6	87,5	23,1	95,0	0,612	0,606	0,609
3 × 8	90,2	569	6,6	87,0	7,2	93,0	1,114	1,125	1,118
4 × 8	56,7	570	13,5	89,0	14,2	94,0	0,823	0,819	0,821
4 × 7	71,0	569	8,7	89,0	9,7	95,0	0,976	0,988	0,982
3 × 7	100,0	469	7,7	84,0	8,6	88,5	1,015	1,038	1,026
2 × 7	56,7	470	18,9	84,0	20,3	89,5	0,644	0,654	0,649
1 × 7	90,2	470	9,3	86,0	10,0	89,5	0,953	0,964	0,958
1 × 6	71,0	480	13,1	85,0	14,2	90,0	0,794	0,804	0,799
2 × 6	100,0	301	13,0	82,0	13,8	86,5	0,796	0,800	0,798
3 × 6	71,0	302	21,3	82,0	22,8	86,0	0,584	0,588	0,586
4 × 6	90,2	300	15,4	83,0 / 84,0	16,5	89,0 / 89,0	0,732	0,734	0,733

In solcher Weise wurden die relativen Intensitäten des Lichtes bestimmt, welches bei verschiedener Temperatur des Quarzkristalls zerstreut wird, und die erhaltenen Zahlen in der Tabelle 3 zusammengestellt. Um die auf verschiedenen Platten erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können, wurden alle Zahlen graphisch so umgerechnet, daß die Intensität des bei der Temperatur 300° abs. zerstreuten Lichtes für alle Platten als 100 bezeichnet wurde. Diese umgerechneten Zahlen stehen in der letzten Spalte der Tabelle 3.

Fig. 3 gibt diese Resultate graphisch wieder. Die Zahlen, welche verschiedenen Aufnahmen entsprechen, sind durch verschiedene Zeichen angedeutet.

Man überzeugt sich leicht, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes mit der Temperatur des Kristalls wirklich linear steigt, wie es theoretisch

für die molekulare Zerstreuung sein muß[1]. Daß diese Gerade nicht durch den Temperaturnullpunkt hindurchgeht und die Ordinatenachse etwas höher schneidet, beweist, daß in meinem Kristall ungefähr 24 % des bei ge-

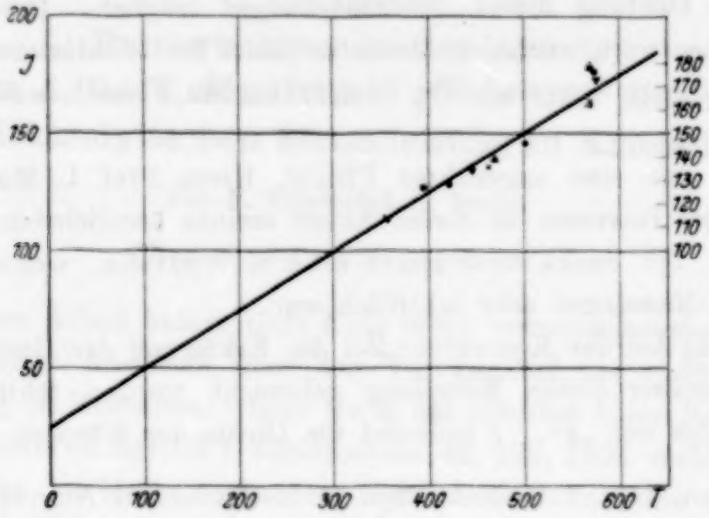


Fig. 3.

wöhnlicher Temperatur zerstreuten Lichtes von Unhomogenitäten stammt. Dieser Teil hängt nicht von der Temperatur des Kristalls ab. Die übrigen 76 % stellen molekularzerstreutes Licht dar, dessen Intensität direkt proportional der absoluten Temperatur des Kristalls ist.

Tabelle 3.

Nr. der Photographien	Temperatur des Kristalls	Relative Intensität J/J_0	Reduzierte relative Intensität ($J_{300} = 100$)
54	$T_1 = 511$	1,52	151
	$T_0 = 295$		99
55	$T_1 = 501$	1,46	146
	$T_2 = 419$	1,29	129
	$T_0 = 301$		100
56	$T_1 = 568$	1,65	162
	$T_2 = 463$	1,38	136
	$T_0 = 293$		98
57	$T_1 = 569$	1,78	178
	$T_2 = 469$	1,40	140
	$T_0 = 301$		100
58	$T_1 = 572$	1,78	176
	$T_2 = 394$	1,28	127
	$T_0 = 297$		99
59	$T_1 = 575$	1,52	173
	$T_2 = 445$	1,18	135
	$T_0 = 355$		114

[1] Siehe z. B. Gr. Landsberg, l. c.

Obgleich die hier festgestellte lineare Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur mir ein starker Beweis für den molekularen Charakter der Zerstreuung zu sein scheint, ist dennoch eine andere Deutung dieses Zusammenhanges möglich. Deshalb ist es sehr wünschenswert, auch den absoluten Wert der Lichtintensität zu bestimmen und mit dem nach der Einsteinschen Formel berechneten zu vergleichen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. L. Mandelstam für sein reges Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ich danke auch Herrn stud. K. Wulfson, welcher mir bei allen diesen Messungen sehr behilflich war.

Nachtrag bei der Korrektur: Bei der Erklärung der Bezeichnungen, welche in meiner ersten Mitteilung gebraucht wurden, fehlt aus Versehen diejenige der „ε“. ε bedeutet die Dichte des Körpers.

Moskau, Inst. f. theoret. Phys. d. 1. Univers., 1. August 1927.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn A. Reis, Karlsruhe, „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen“[1].

Von **E. Friederich** in Berlin.

(Eingegangen am 31. August 1927.)

In dieser Arbeit äußert Herr Reis mehr vermutungsweise als durch Versuche belegt Ansichten über den Vorgang bei der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen. Herr Reis hat offenbar keine Kenntnis gehabt von meiner in der ZS. f. Elektrochem. **32**, 576, 1926 veröffentlichten Arbeit, in der der bisher vorhandene Tatsachenstoff in Form einer Regel zusammengefaßt ist und auch eine Erklärung gegeben wird für die Tatsache, daß in elektrolytisch leitenden Kristallen nur eine Ionenart merkliche Beweglichkeit besitzt.

[1] ZS. f. Phys. **44**, 353, 1927.

Zur Kristallstruktur des Thalliums.

Von **Karl Becker** in Berlin-Steglitz.

(Eingegangen am 3. September 1927.)

Als Antwort auf meine Notiz[1], in welcher nachgewiesen wurde, daß Tl nicht hexagonal dichtest gepackt kristallisiert, führt Levi[2] neuerdings einige bisher nicht publizierte goniometrische Messungen von dritter Seite an, welche von dieser aber selbst als ungenau bezeichnet werden[3]. Neues röntgenographisches Material wird nicht beigebracht und auf meine Feststellung, daß das Röntgenogramm des Tl mit jenem eines hexagonalen dichtest gepackten Kristalls nicht identisch ist, nicht eingegangen. Da aber die Art der Levischen Ausführungen ein falsches Bild über die Kristallstruktur des Tl gibt, sei hiermit nochmals unter Hinweis auf meine frühere Notiz[1] festgestellt, daß die Levische Deutung des Röntgenogramms des Tl falsch ist und daß Tl nicht hexagonal dichtest gepackt kristallisieren kann. Ich halte meinerseits die Polemik für abgeschlossen, da Herr Levi selbst nicht in der Lage ist, neues, eigenes Tatsachenmaterial zu liefern, und die Publikation vertraulich mitgeteilter Angaben entgegen meinem ausdrücklichen Wunsche von Seiten Levis[4] keine neue wissenschaftliche Erkenntnis schafft.

Berlin-Steglitz, 31. August 1927.

---

[1] ZS. f. Phys. **42**, 479, 1927.
[2] Ebenda **44**, 603, 1927.
[3] Wörtlich: „Die Reflexe waren allerdings ziemlich schlecht".
[4] Cim. **3**, 297, 1926.

Über die Intensitätsverteilung in Woods Resonanzserie des Jodmoleküls.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. September 1927.)

Die von der grünen Quecksilberlinie angeregte Resonanzserie des Jodmoleküls wird auf ultrarot empfindlichen Platten über die bisher bekannte Grenze hinaus bis 8823 Å.-E. verfolgt. Hierbei läßt das Jodmolekül im Emissionsvorgang dieselbe Fähigkeit zu starker Änderung der Kernschwingung erkennen, die vom Absorptionsvorgang her bekannt ist.

Die von Wood[1] entdeckte Resonanzserie des Jodmoleküls, die durch die grüne Quecksilberlinie angeregt wird, endigt nach der bisherigen Beobachtung recht schroff mit dem 27. Glied bei 7687 Å.-E. Die Lenzsche Theorie der Intensitäten[2], die die Störung der Elektronenbewegung durch die Kernschwingung auf Grund des Korrespondenzprinzips behandelt, macht eine solche Möglichkeit verständlich, ohne allerdings zu behaupten, daß speziell das Jodmolekül diese Eigenschaft aufweisen muß.

Später entdeckte Mecke[3] im Absorptionsspektrum des Joddampfes eine sehr lange, in ein Kontinuum übergehende Bandenreihe. Franck[4] brachte auf Grund einer einfachen mechanischen Betrachtung diese Erscheinung, d. h. die starke, im Absorptionsvorgang mögliche Änderung der Kernschwingung, in Zusammenhang mit der Tatsache, daß sich der Kernabstand des nicht schwingenden Moleküls stark bei der Anregung der Elektronenbahn ändert. Francks Theorie läßt für den Fall der Emission, das ist also auch für die Resonanzserie, einen entsprechend langen Bandenzug erwarten im Gegensatz zu der erwähnten Beobachtung. An einem ultravioletten Resonanzspektrum des Jodmoleküls[5] wurde eine lange Fortsetzung des entsprechenden Bandenzuges nachgewiesen, die allerdings noch nicht mit allen Einzelheiten gedeutet ist.

---

[1] R. W. Wood, Phil. Mag. **35**, 236, 1918.
[2] W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.
[3] R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.
[4] J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.
[5] O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.

Bei Versuchen, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, sollte die Intensitätsverteilung von Woods Resonanzserie durch eine äußere Einwirkung gestört werden, und zwar wurde eine Fortsetzung im Ultrarot gesucht. Die Anwendung der neuen ultrarot empfindlichen Platten ergab, daß die Serie sich auch ohne irgend eine äußere Einwirkung weit über das 27. Glied hinaus verfolgen läßt.

Die Jodfluoreszenz wurde mit der nicht gekühlten Quecksilberlampe in der von Wood beschriebenen Anordnung angeregt. Zur Aufnahme dienten Hauff-Ultrarapidplatten, sensibilisiert mit Neocyanin[1] und unmittelbar vor der Aufnahme übersensibilisiert mit Ammoniak. Das Neocyanin verleiht eine gute Empfindlichkeit, nicht allzu weit unter den für andere Farben üblichen Werten liegend, bis hinauf zu 8700 oder 8800 Å.-E. mit einem Maximum bei 8300. Für längere Wellen sinkt die Empfindlichkeit auf einen äußerst kleinen Bruchteil des im Rot geltenden Wertes hinab, so daß dort Fluoreszenzaufnahmen nicht in Frage kommen, sondern nur mehr sehr helle Linien, z. B. des Lichtbogens, photographiert werden können.

Als Spektralapparat diente der große 3 Prismen-Glasspektrograph von Steinheil, Type *G II*, mit dem Kameraobjektiv größter Lichstärke 1 : 3. Der Spektrograph bewährte sich durch seine optische und mechanische Ausführung ausgezeichnet. Auch mit diesem lichtstarken Instrument und auch bei großer Spaltweite erfordert die Fluoreszenzaufnahme im Ultrarot eine Belichtungsdauer von etwa 60 Stunden. Zur Vermeidung der Überstrahlung und Lichthofbildung durch die stärker wirksamen kürzeren Wellen wurde deren Gebiet auf der Platte durch schwarzes Papier abgeblendet.

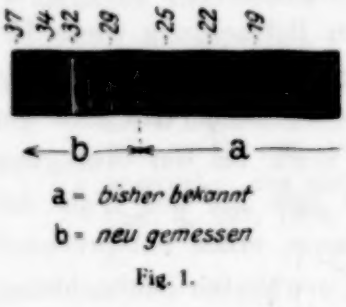


Fig. 1.

Auf der mit Neocyanin sensibilisierten Platte setzt sich die Resonanzserie mit voller Intensität über die bisher bekannte Grenze in das ultrarote Gebiet hinein fort (Fig. 1, 3-fache Vergrößerung). Die Serie läßt sich bis zum 37. Glied bei 8823 Å.-E. verfolgen. Dort ist der Beobachtung durch die Abnahme der Plattenempfindlickkeit eine Grenze gesetzt. Die deutliche, von der letzten Linie 8823 hervorgerufene Schwärzung deutet auf große Intensität dieser Linie hin. Die Tabelle bringt die gemessenen Wellenlängen und die abgeschätzten Schwärzungs-

[1] M. L. Dundon, A. L. Schoen u. R. M. Briggs, Journ. Opt. Soc. **12**, 397, 1926.

werte. Der mögliche Fehler wird auf 5 Einheiten der letzten Stelle geschätzt.

Beim Vergleich mit Woods Präzisionsmessungen der roten Joddubletts fällt eine systematische Abweichung von einigen Å.-E. auf. Diese rührt zum Teil (2,4 Å.-E.) daher, daß in Woods Tabelle die Wellenlängen auf Vakuum reduziert sind. Eine weitere Abweichung ist wohl dadurch zu

Tabelle 1.

Nr.	λ	Schwärzung	Nr.	λ	Schwärzung
22	7177	9	30	8012	9
23	7276	2	31	fehlt	—
24	7375	3	32	8230	10
25	7474	9	33	8348	1
26	fehlt	—	34	8462	9
27	7679	10	35	8580	5
28	7791	1	36	8705	2
29	7894	9	37	8823	2

erklären, daß Wood die Fluoreszenz mit der gekühlten Quecksilberlampe anregte, hingegen hier für die Messung im Ultrarot die ungekühlte Lampe um ihrer größeren Intensität willen verwendet werden mußte. In diesem Zustand zeigt die Lampe eine Verbreiterung der grünen Quecksilberlinie Deren Rand regt nunmehr andere, eng benachbarte Resonanzserien an, die bei großem Auflösungsvermögen auf der kurzwelligen Seite dicht neben den von Wood entdeckten Dubletts liegen[1] und bei geringerem Auflösungsvermögen wohl eine Verschiebung des Schwerpunktes aller Linien nach kurzen Wellen bewirken können. Diese Verschiebung kann wegen der Intensitätsschwankungen innerhalb der einzelnen Serie unregelmäßig sein. Daß die neu gefundenen langwelligen Linien Glieder von Woods Resonanzserie sind, geht daraus hervor, daß auch die letzten roten Linien von Woods Serie mit richtiger Intensitätsverteilung beobachtet sind und dieselbe kleine Verschiebung zeigen. Wegen dieser Unsicherheit lohnt es nicht, Woods Näherungsformel mit den neuen Messungen zu verbessern.

Zwischen den Linien, die der intensiven, durch die grüne Quecksilberlinie angeregten Resonanzserie angehören, treten zahlreiche weitere Linien auf (Fig. 1), vermutlich den schwächeren Resonanzserien angehörend, die vom Rand der grünen Linie, vielleicht auch von den gelben Linien des Quecksilberbogens angeregt werden.

[1] Vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. **35**, 248, 1918, Fig. 4.

Das Ergebnis ist, daß die Resonanzserie des Jodmoleküls zum mindesten so weit nach langen Wellen reicht, wie irgend mit den jetzigen Hilfsmitteln beobachtet werden kann, daß also das Jodmolekül beim Emissionsvorgang dieselbe Fähigkeit zu starker Änderung der Kernschwingung besitzt, die vom Absorptionsvorgang her bekannt ist.

Keineswegs soll aus dieser Beobachtung der Schluß gezogen werden, daß die Lenzsche Theorie der Intensitäten allgemein unzutreffend ist. Nur diese spezielle Erscheinung des langwelligen Endes der Resonanzserie kann nicht zu ihrer Bestätigung herangezogen werden. Mannigfache andere Beobachtungen werden richtig durch die Theorie dargestellt.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, September 1927.

Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik.

Von **P. Ehrenfest** in Leiden, Holland.

(Eingegangen am 5. September 1927.)

Aus der Schrödingerschen Gleichung läßt sich durch eine kurze elementare Rechnung ohne Vernachlässigung die Beziehung

$$m\frac{d^2}{dt^2}\iiint d\tau\,.\,\psi\psi^*\,.\,x = \iiint d\tau\,.\,\psi\psi^*\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

ableiten, die für ein kleines und klein bleibendes Wellenpaket (m von der Ordnung 1 g) besagt, daß die Beschleunigung seiner Lagekoordinaten im Sinne der Newtonschen Bewegungsgleichungen zur örtlichen Kraft $-\frac{\partial V}{\partial x}$ paßt.

Es ist wünschenswert, die folgende Frage möglichst elementar beantworten zu können: Welcher Rückblick ergibt sich vom Standpunkt der Quantenmechanik auf die Newtonschen Grundgleichungen der klassischen Mechanik? Durch eine ganze Reihe neuerer Publikationen ist im wesentlichen völlig aufgeklärt, daß und inwieweit die klassische Mechanik für makroskopische Vorgänge in hoher Näherung richtig bleibt[1]. Aber es sei erlaubt, kurz auf eine besonders elementare Relation hinzuweisen, die ohne jede Vernachlässigung exakt aus der Schrödingerschen Gleichung folgt, weil sie den Zusammenhang zwischen Wellenmechanik und klassischer Mechanik vielleicht doch noch etwas bequemer überblickbar macht.

Es genügt, die Formeln für den Fall eines einzigen Freiheitsgrades, also für die folgende Form der Schrödingergleichung

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x)\,\psi = i\,h\,\frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{1}$$

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2} + V(x)\,\psi^* = -i\,h\,\frac{\partial\psi^*}{\partial t} \tag{1*}$$

[1] Louis de Broglie, Thèse 1924; Journ. de phys. et le Rad. (6) **7**, 1, 32, 1926; C. R. **180**, 498, 1925; **183**, 272, 1926. — L. Brillouin, Journ. de phys. et le Rad. **7**, 353, 1926. — E. Schrödinger, Naturwiss. **14**, 664, 1926. — P. Debye, Phys. ZS. **28**, 170, 1927. — W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927. — E. H. Kennard, ZS. f Phys. **44**, 326, 1927.

darzustellen. — Nenne dann

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x\, \psi\psi^* \equiv Q(t), \tag{2}$$

$$ih\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \equiv P(t)^1 \tag{3}$$

und berechne $\frac{dQ}{dt}$ und $\frac{dP}{dt}$ unter Benutzung von (1) und (2). Durch Einsetzen und partielle Integrationen ergibt sich sofort (und ohne Vernachlässigungen):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{m} P, \tag{4}$$

$$m\frac{d^2Q}{dt^2} = \frac{dP}{dt} = \int dx\, \psi\psi^* \left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right). \tag{5}$$

Gleichung (5) besagt aber offenbar: Jedesmal, wenn die Breite des (Wahrscheinlichkeits-)Wellenpaketes $\psi\psi^*$ (im Verhältnis zu makroskopischen Distanzen) ziemlich klein ist, paßt die Beschleunigung (des Schwerpunktes Q) des Wellenpaketes im Sinne der Newtonschen Gleichungen zu der „am Orte des Wellenpaketes herrschenden" Kraft $\left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)$.

Bemerkungen: Das allmähliche Auseinanderfließen eines Wellenpaketes ist durch Heisenberg, l. c., ausführlich diskutiert worden. Seine Rechnung für das Beispiel der kraftfreien Bewegung eines materiellen Punktes im eindimensionalen Raume kann sich mit Hilfe einer naheliegenden Beziehung zu bekannten Rechnungen über Wärmeleitung vielleicht noch etwas vertrauter machen: Die Schrödingergleichung hat für $V(x) = 0$ die Struktur der Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{6}$$

mit

$$a^2 = i\frac{h}{2m}. \tag{7}$$

---

[1] Entwicklung von Ψ nach den Eigenfunktionen: $\Psi = \Sigma c_n e^{\frac{iE_n}{h}t} \varphi_n(x)$ liefert die Beziehung zu den Matrizen $q_{nm} = e^{\frac{i}{h}(E_n - E_m)t} \int dx\, x\, \varphi_n \varphi_m$ und p_{nm}.

Setze in ihre allgemeine Lösung (siehe z. B. Riemann-Weber, Bd. II)

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t}}\, \psi(0,\xi) \tag{8}$$

für den Beginnzustand ein:

$$\psi(0,\xi) = C e^{-\frac{\xi^2}{2\omega^2} + i\mu\xi}, \tag{9}$$

also

$$(\psi\psi^*)_{t=0} = C^2 . e^{-\frac{\xi^2}{\omega^2}} \tag{10}$$

(μ eine willkürliche reelle Konstante), so findet man ganz wie bei Heisenberg für die spätere Lage und Verteilung des „Wellenpaketes“:

$$\psi\psi^* = c(t) . e^{-\frac{(x-\frac{h\mu}{m}t)^2}{\Omega^2}}, \tag{11}$$

wo

$$\Omega^2 = \omega^2 + \frac{h^2 t^2}{m^2 \omega^2}, \tag{12}$$

also eine Verschiebung des Wellenpaketes mit der Geschwindigkeit $h\mu/m$ und ein mit der Zeit zunehmendes Zerfließen. Eine Verdopplung der anfänglichen Breite (d. h. $\Omega^2 = 4\omega^2$) tritt also nach der Zeit

$$T = \sqrt{3}\, \frac{m\omega^2}{h} \qquad \left(h = \frac{6{,}6 . 10^{-27}}{2\pi}\right) \tag{13}$$

ein. Für $m = 1$ g, $\omega = 10^{-3}$ cm ist $T = 10^{21}$ sec; hingegen für $m = 1{,}7 . 10^{-24}$ g und $\omega = 10^{-8}$ cm ist $T = 10^{-13}$ sec!

Zur Theorie des Kerreffekts in Gasen.
I. Lineare Effekte.

Von **R. de L. Kronig** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 26. August 1927.)

Es werden allgemeine Formeln abgeleitet, die die Differenzen der Brechungsindizes eines Gases im elektrischen Felde für rechts und links zirkular polarisiertes Licht, das sich parallel zur Feldrichtung, sowie für parallel und senkrecht polarisiertes Licht, das sich senkrecht zur Feldrichtung fortpflanzt, in ihrer Abhängigkeit von Dichte, Temperatur, Feldstärke und Frequenz darstellen, und die in der Feldstärke linearen Glieder angegeben. Diese Glieder werden dann für den Fall eines aus zweiatomigen Molekülen mit permanentem elektrischen Moment und Elektronendrehimpuls zusammengesetzten Gases spezialisiert.

Einleitung. Bekanntlich versteht man unter Kerreffekt die Beeinflussung der Lichtfortpflanzung in einer Substanz durch ein elektrisches Feld. Pflanzt sich linear polarisiertes Licht parallel zur Feldrichtung fort, so sind unter Umständen die Brechungsindizes für die rechts und links zirkular polarisierten Komponenten, aus denen der Lichtvektor zusammengesetzt gedacht werden kann, verschieden, was eine der Länge der durchlaufenen Schicht proportionale Drehung der Polarisationsebene zur Folge hat (Längseffekt). Pflanzt sich dagegen gewöhnliches Licht senkrecht zur Feldrichtung fort, so werden im allgemeinen die Brechungsindizes für die zum Felde parallelen und senkrechten Komponenten des Lichtvektors nicht übereinstimmen, was zu einer Doppelbrechung führt (Quereffekt). Beide Phänomene werden außer von der Natur auch von der Dichte und Temperatur der Substanz, ferner von der Stärke des elektrischen Feldes und schließlich von der Frequenz des Lichtes abhängen. Was die Abhängigkeit von der Dichte anbelangt, wollen wir von vornherein voraussetzen, die Dichte sei so gering, daß $n^2 - 1 < 1$ ist, wo n den Brechungsindex bezeichnet. Da wir unsere Betrachtungen auf Gase beschränken, bedeutet diese Annahme keinen Verlust an Allgemeinheit. Die Änderung der Effekte mit der Feldstärke E läßt sich mit Hilfe der Störungstheorie am besten durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen von E darstellen, wobei wir im folgenden nur die in E linearen und quadratischen Glieder berücksichtigen.

Es werden nun zunächst in § 1 allgemeine Formeln für die Differenzen der Brechungsindizes eines Gases im Längs- und Quereffekt abgeleitet und die in der Feldstärke linearen Glieder angegeben. Auch

wird dort besprochen, in welchen speziellen Fällen diese Formeln sich zwecks eines Vergleichs mit der Erfahrung genügend vereinfachen lassen. In § 2 wird die Rechnung in jenen Fällen im einzelnen für die linearen Glieder des Längseffekts, in § 3 für die des Quereffekts durchgeführt. Die Behandlung der quadratischen Glieder soll einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben, wo auch ein Vergleich der Resultate mit der Erfahrung stattfinden wird.

§ 1. Allgemeine Formeln für den Kerreffekt. Wird ein Atom oder Molekül im stationären Zustande s (s bezeichnet die Gesamtheit der Quantenzahlen, die zur Kennzeichnung des Zustandes nötig sind) dem elektrischen Felde einer Lichtwelle

$$\mathfrak{E}(t) = R\mathfrak{E}e^{2\pi i\nu t}$$

ausgesetzt (R bedeutet Bildung des reellen Teiles, $\mathfrak{E}$ einen im allgemeinen komplexen Vektor), so ist bekanntlich nach der Kramersschen Dispersionstheorie[1] das induzierte elektrische Moment gleicher Frequenz

$$\mathfrak{M}_s(t) = -R\frac{1}{h}\sum{}'\left[\frac{\mathfrak{P}(ss')(\mathfrak{E}\mathfrak{P}(s's))}{\nu(ss')-\nu}+\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{P}(ss'))\mathfrak{P}(s's)}{\nu(ss')+\nu}\right]e^{2\pi i\nu t}. \quad (1)$$

Darin sind $\nu(ss')$ und $\mathfrak{P}(ss')$ die Frequenzen und Amplituden des elektrischen Moments des Moleküls bei Abwesenheit des Lichtes. Der Akzent am Summenzeichen deutet an, daß der Wert $s' = s$ auszuschließen ist. Haben wir es mit einem Gase zu tun, das nur eine einzige Art Moleküle, und zwar N im Kubikzentimeter, enthält, unter denen eine der Temperatur T entsprechende Verteilung über die stationären Zustände herrscht, so wird das induzierte elektrische Moment pro Volumeneinheit

$$\mathfrak{M}(t) = \frac{N\sum_s \mathfrak{M}_s(t)\,e^{-W_s/kT}}{\sum_s e^{-W_s/kT}} = \frac{N}{S}\sum_s \mathfrak{M}_s(t)\,e^{-W_s/kT}, \quad (2)$$

wo W_s die Energie des Zustandes s darstellt und zur Abkürzung

$$S = \sum e^{-W_s/kT} \quad (3)$$

gesetzt worden ist.

Die Übergänge $s \to s'$ des Systems bei Anwesenheit des elektrischen Feldes zerfallen stets in drei Arten: Diejenigen, bei denen die Amplitude

[1] H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924. H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

$\mathfrak{P}(ss')$ rechts zirkular um das Feld, diejenigen, bei denen sie links zirkular, und diejenigen, bei denen sie parallel zum Felde schwingt. Die ersten sind solche, bei denen die später einzuführende Quantenzahl m um eine Einheit abnimmt, die zweiten solche, bei denen sie um eine Einheit zunimmt, während sie bei den dritten ungeändert bleibt[1]. Wählt man als Z-Achse die Feldrichtung, so gilt für die Amplituden dieser drei Arten von Übergängen:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{P}_x(ss') \neq 0,\ \mathfrak{P}_y(ss') = -i\mathfrak{P}_x(ss'),\ \mathfrak{P}_z(ss') = 0;\\ &\mathfrak{P}_x(ss') \neq 0,\ \mathfrak{P}_y(ss') = \ \ i\mathfrak{P}_x(ss'),\ \mathfrak{P}_z(ss') = 0;\\ &\mathfrak{P}_x(ss') = \mathfrak{P}_y(ss') = 0,\quad \mathfrak{P}_z(ss') \neq 0. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wir können nun mit Hilfe des aus den Gl. (1), (2) und (4) folgenden induzierten elektrischen Moments pro Volumeneinheit in bekannter Weise den Brechungsindex in den vier uns interessierenden Fällen berechnen: nämlich n_ϱ und n_λ für rechts und links zirkular polarisiertes Licht, das sich parallel zur Feldrichtung fortpflanzt, indem wir

$$\mathfrak{E}_x \neq 0,\ \mathfrak{E}_y = -i\mathfrak{E}_x,\ \mathfrak{E}_z = 0$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_x \neq 0,\ \mathfrak{E}_y = \ \ i\mathfrak{E}_x,\ \mathfrak{E}_z = 0$$

einführen, sowie n_π und n_σ für parallel und senkrecht zum Felde polarisiertes Licht, das sich senkrecht zur Feldrichtung fortpflanzt, indem wir

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0,\ \mathfrak{E}_z \neq 0$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_x \neq 0,\ \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 0$$

einführen. Hierbei darf nach unserer Annahme $(n^2-1)/(n^2+2)$ durch $\frac{2}{3}(n-1)$ ersetzt werden, was folgende Formeln für die Differenzen $n_\varrho - n_\lambda$ und $n_\pi - n_\sigma$ ergibt:

$$\left.\begin{aligned} n_\varrho - n_\lambda = -\frac{8\pi\nu N}{hS}\sum_s e^{-W_s/kT}\Bigg[&\sum_{s'}^{\varrho}\frac{\mathfrak{P}_x(ss')\,\mathfrak{P}_x(s's)}{\nu^2(ss')-\nu^2}\\ &-\sum_{s'}^{\lambda}\frac{\mathfrak{P}_x(ss')\,\mathfrak{P}_x(s's)}{\nu^2(ss')-\nu^2}\Bigg], \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} n_\pi - n_\sigma = -\frac{4\pi N}{hS}\sum_s e^{-W_s/kT}\Bigg[&\sum_{s'}^{\pi}\frac{\nu(ss')\,\mathfrak{P}_z(ss')\,\mathfrak{P}_z(s's)}{\nu^2(ss')-\nu^2}\\ &-\sum_{s'}^{\sigma}\frac{\nu(ss')\,\mathfrak{P}_x(ss')\,\mathfrak{P}_x(s's)}{\nu^2(ss')-\nu^2}\Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, Kap. 4, § 1.

Hierin bezeichnet $\sum_{s'}^{\varrho}$ Summation über alle Übergänge $s \to s'$, die rechts zirkular schwingen [erster Fall in Gl. (4)], und entsprechend in den anderen Summen.

Die Größen W, ν und $\mathfrak{P}$ entwickeln wir nach Potenzen von E:

$$\left.\begin{aligned} W_s &= W_s^0 + W_s^1 E + W_s^{(2)} E^2 + \cdots, \\ \nu(ss') &= \nu_0(ss') + \nu_1(ss') E + \nu_2(ss') E^2 + \cdots, \\ \mathfrak{P}(ss') &= \mathfrak{P}^0(ss') + \mathfrak{P}^1(ss') E + \mathfrak{P}^{(2)}(ss') E^2 + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei die mit dem Index 0 versehenen Größen sich auf das Molekül bei Abwesenheit des elektrischen Feldes beziehen, während die übrigen sich nach der Störungsmechanik berechnen. Setzt man dies in die Gl. (5) und (6) ein, so kann man wieder nach Potenzen von E entwickeln. Der Zähler ergibt dabei kein von E unabhängiges Glied, da er ja im Grenzfall $E = 0$ verschwinden muß und es auch wirklich tut wegen der gleichen Intensität der zu einer unaufgespaltenen Linie symmetrischen rechts und links zirkularen Komponenten in nullter Näherung in Gl. (5), wegen des Verschwindens der Gesamtpolarisation einer aufgespaltenen Linie in nullter Näherung in Gl. (6). Seine Entwicklung fängt also im allgemeinen mit einem in E linearen Gliede an. Der Nenner S kann auch als Potenzreihe geschrieben werden:

$$S = S_0 + S_1 E + \cdots \tag{8}$$

Wie wir später sehen werden, ist in den uns interessierenden Fällen stets $S_1 = 0$, so daß, wenn man in Gl. (5) und (6) nur die in E linearen und quadratischen Glieder berücksichtigt, man S_0 statt S setzen kann. Als lineare Glieder in Gl. (5) und (6) erhält man so:

$$(n_\varrho - n_\lambda)_1 = \frac{8\pi\nu NE}{hS_0} \sum_s e^{-W_s^0/kT} \cdot \tag{9}$$

$$\left\{ \frac{W_s^1}{kT} \left[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} \sum_{s'}^{\lambda} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} \right] \right.$$

$$- \left[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's) + \mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} \sum_{s'}^{\lambda} \frac{\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's) + \mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss') - \nu^2} \right]$$

$$\left. + 2 \left[\sum_{s'}^{\varrho} \frac{\nu_0(ss')\,\nu_1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} \sum_{s'}^{\lambda} \frac{\nu_0(ss')\,\nu_1(s's)\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{(\nu_0^2(ss') - \nu^2)^2} \right] \right\},$$

$$(n_\pi - n_\sigma)_1 = \frac{4\pi NE}{hS_0} \sum_s e^{-W_s^0/kT} \cdot \tag{10}$$

$$\left\{\frac{W_s^1}{kT}\left[\sum_{s'}^{\pi}\frac{\nu_0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\nu_0^2(ss')-\nu^2}-\sum_{s'}^{\sigma}\frac{\nu_0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\nu_0^2(ss')-\nu^2}\right]\right.$$
$$-\left[\sum_{s'}^{\pi}\frac{\nu_0(ss')\left(\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^1(s's)+\mathfrak{P}_z^1(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)\right)}{\nu_0^2(ss')-\nu^2}\right.$$
$$\left.-\sum_{s'}^{\sigma}\frac{\nu_0(ss')\left(\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^1(s's)+\mathfrak{P}_x^1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)\right)}{\nu_0^2(ss')-\nu^2}\right]$$
$$+\left[\sum_{s'}^{\pi}\frac{\left(\nu_0^2(ss')+\nu^2\right)\nu_1(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(ss')\,\mathfrak{P}_z^0(s's)}{\left(\nu_0^2(ss')-\nu^2\right)^2}\right.$$
$$\left.\left.-\sum_{s'}^{\sigma}\frac{\left(\nu_0^2(ss')+\nu^2\right)\nu_1(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(ss')\,\mathfrak{P}_x^0(s's)}{\left(\nu_0^2(ss')-\nu^2\right)^2}\right]\right\}.$$

Die Größen W_s^1, $\nu_1(ss')$, $\mathfrak{P}^1(ss')$ und S_1 sind nach der Störungsmechanik[1] und nach Gl. (3) und (8) bestimmt durch

$$W_s^1 = H^1(ss), \tag{11}$$

$$h\nu_1(ss') = W_s^1 - W_{s'}^1, \tag{12}$$

$$\mathfrak{P}^1(ss') = \frac{1}{h}\sum_{s''}'\left[\frac{H^1(ss'')\,\mathfrak{P}^0(s''s')}{\nu_0(ss'')}-\frac{\mathfrak{P}^0(ss'')\,H^1(s''s')}{\nu_0(s''s')}\right], \tag{13}$$

$$S_1 = -\frac{1}{kT}\sum_s W_s^1 e^{-W_s^0/kT}, \tag{14}$$

worin H^1E die Störungsenergie bedeutet und in unserem Falle durch

$$H^1(ss') = -\mathfrak{P}_z^0(ss') \tag{15}$$

gegeben ist.

Um die Gl. (9) und (10) einer Prüfung unterwerfen zu können, müssen die Energien, Frequenzen und Amplituden zur Genüge bekannt sein. Das allgemeinste Molekül, für welches dies zutrifft, hat eine Reihe von Kernschwingungs- und Elektronenzuständen, die wir durch den Index l unterscheiden wollen (l wird gewöhnlich mehrere Quantenzahlen einbegreifen); für jeden von diesen sind im Zeitmittel zwei Hauptträgheitsmomente A_l des Moleküls gleich. Ferner hat es möglicherweise im Zustand l ein permanentes Dipolmoment μ_l und einen Elektronendrehimpuls $nh/2\pi$, die aus Symmetriegründen die Richtung des dritten Hauptträgheitsmoments C_l haben werden. Diese Bedingungen dürften aber wohl in der Natur nur bei einem zweiatomigen Molekül erfüllt sein, das ja stets zwei gleiche Hauptträgheitsmomente I_l hat, während das dritte Null ist. Wir wollen uns deshalb auf ein solches beschränken und eine positive Richtung entlang der Kernverbindungslinie wählen,

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, l. c., Kap. 1, § 4; Kap. 3, § 2.

um das Vorzeichen des Dipolmoments und Elektronendrehimpulses bestimmen zu können. Jeder Zustand l zerfällt infolge der Kernrotation in eine Reihe von Zuständen, zu deren Kennzeichnung eine weitere Quantenzahl j dient, wobei j den Gesamtdrehimpuls in Einheiten $h/2\pi$ festlegt, und $j \geqq |n|$ ist. Das Molekül verhält sich dabei wie ein symmetrischer Kreisel mit einem Drehimpuls n in Einheiten $h/2\pi$ um die Symmetrieachse[1]. Unter Einwirkung des elektrischen Feldes spaltet sich schließlich jeder Zustand $l\,j$ in $2j+1$ Zustände, die durch die Quantenzahl m unterschieden werden, wobei m den Drehimpuls um die Feldrichtung in Einheiten $h/2\pi$ festlegt, und $j \geqq |m|$ ist. Dieser Quantelung entspricht eine Präzession des Gesamtdrehimpulses um die Feldrichtung. Von einer Beeinflussung der Größen I_l und μ_l durch die Kernrotation und die vom elektrischen Felde herrührende Präzession wollen wir absehen.

Die Energie W^0_{lj} eines Moleküls der beschriebenen Art findet man, indem man zu den im allgemeinen formelmäßig nicht bekannten Energie-

---

[1] Unser Molekül verhält sich so wie das von Kramers und Pauli, ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923, vorgeschlagene Modell, das aus einem starren Körper mit eingebautem Schwungrad besteht. Bei uns entspräche die Kernverbindungslinie der Achse des Schwungrades. Es kann aber, wie Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **42**, 93, 1927, gezeigt hat, vorkommen, daß ein Teil des Elektronendrehimpulses, bei ihm s genannt, sehr lose mit dem Molekül gekoppelt ist [l. c. S. 662 ff., Fall b)] und infolgedessen das Modell mit einer gegen das Kerngerüst unbeweglichen Achse des Schwungrades nicht mehr der Wirklichkeit entspricht. Hund unterscheidet in der zweiten der oben genannten Arbeiten vier Fälle: 1 a) $i_l = 0$, $s = 0$; 1 b) $i_l = 0$, $s > 0$; 2 a) $i_l > 0$, $s = 0$; 2 b) $i_l > 0$, $s > 0$. Hierbei stellt i_l den Elektronenbahnimpuls um die Kernverbindungslinie dar und ist gleich $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ für S-, P-, D-, ... Terme. s bestimmt die Multiplizität und ist gleich $0, {}^1/_2, 1, \ldots$ für Singuletts, Dubletts, Tripletts, ... In den Fällen 1 a) und 2 a) ist unser Modell stets richtig, ebenso im Falle 2 b), wenn j nicht zu große Werte hat. Im Falle 2 a), d. h. bei S-Termen höherer Multiplizität, dagegen ist die Quantelung eine andere. Hier präzessieren Kerndrehimpuls und s um ihre gemeinsame Resultierende. Da der Kerreffekt in Absorption gemessen werden muß, interessieren uns nur solche Banden, die in Gasen in Absorption auftreten. In den bekannten zweiatomigen Gasen außer O_2 und NO sind aber bei Zimmertemperatur praktisch alle Moleküle in ${}^1S$-Zuständen, wie schon aus ihrem diamagnetischen Verhalten hervorgeht. Von solchen sind aber Übergänge nur nach anderen Singulettzuständen mit erheblicher Intensität möglich, und wir begegnen hier also nur den Fällen 1 a) und 2 a), für die unser Modell brauchbar ist. Die Moleküle des NO befinden sich bei gewöhnlichen Temperaturen in ${}^2P$-Zuständen, und wir können die später abzuleitenden Formeln auf Übergänge anwenden, die zu ${}^2P$- oder ${}^2D$-Zuständen führen [Fall 2 b)]. Nur bei den Übergängen ${}^2P \to {}^2S$ und bei den Banden des O_2, dessen Moleküle sich normalerweise in einem ${}^3S$-Zustande befinden, versagen unsere Formeln.

werten der Kernschwingungs- und Elektronenniveaus $f(l)$ die Energie der Kernrotation hinzufügt. Diese kann aus Arbeiten[1] über den symmetrischen Kreisel entnommen werden, wobei der von n abhängige Teil in $f(l)$ mit einbezogen werden darf, da ja für ein bestimmtes l auch n fest gegeben ist. Man erhält so

$$W_{lj}^{0} = f(l) + \frac{h^2}{8\pi^2 I_l} j(j+1), \tag{16}$$

worin von der Kopplung zwischen innermolekularer Bewegung und Kernrotation abgesehen wurde, was ja in erster Näherung statthaft ist.

Von einem Zustand ljm gibt es Übergänge nach Zuständen l', für die $n' = n-1$ oder $n+1$ oder n ist, und die wir durch l_1, l_2, l_3 unterscheiden wollen. Zu der letzten Klasse gehören auch die Übergänge, bei denen l ungeändert bleibt, die also reine Rotationsübergänge sind. Denken wir uns mit dem Molekül ein Koordinatensystem ξ, η, ζ fest verbunden, dessen ζ-Achse in die Richtung der positiven Kernverbindungslinie fällt, so können diese Übergänge im ruhenden Molekül durch die Amplituden

$$\mathfrak{P}_\xi(ll_1) = -\frac{i}{2}a(ll_1), \quad \mathfrak{P}_\eta(ll_1) = -\frac{1}{2}a(ll_1), \quad \mathfrak{P}_\zeta(ll_1) = 0;$$

$$\mathfrak{P}_\xi(ll_2) = -\frac{i}{2}a(ll_2), \quad \mathfrak{P}_\eta(ll_2) = \frac{1}{2}a(ll_2), \quad \mathfrak{P}_\zeta(ll_2) = 0;$$

$$\mathfrak{P}_\xi(ll_3) = \mathfrak{P}_\eta(ll_3) = 0, \quad \mathfrak{P}_\zeta(ll_3) = \frac{1}{2}c(ll_3);$$

$$\mathfrak{P}_\xi(ll) = \mathfrak{P}_\eta(ll) = 0, \quad \mathfrak{P}_\zeta(ll) = \mu_l$$

charakterisiert werden, wo $a(ll_1)$, $a(ll_2)$ und $c(ll_3)$ im allgemeinen komplexe Größen sind. Die zu den Übergängen $l \to l'$ gehörigen Bandenlinien entsprechen Sprüngen von j um -1, $+1$ oder 0, ihre Aufspaltungskomponenten Sprüngen von m um -1, $+1$ oder 0. Die absoluten Werte der betreffenden Amplituden können den genannten Arbeiten[2] entnommen werden. Um die Phasen zu erhalten, betrachtet man am besten einen Kreisel in der klassischen Mechanik. Dabei kann für jeden Zustand ljm die Phase einer Amplitude willkürlich gewählt werden[3]. Wir haben es so eingerichtet, daß die Größen $\mathfrak{P}_z^0(ljm,$

[1] H. Hönl und F. London, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925; D. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926; F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926; R. de L. Kronig und I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927; H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927; L. Landau, ebenda **40**, 621, 1927.

[2] l. c.

[3] M. Born, P. Jordan und W. Heisenberg, l. c., Kap. 2, § 2; Kap. 3, § 2.

$l\,j-1\,m$) sämtlich positiv reell werden. Auch kann man es durch Drehung der $X\,Y$-Ebene um die Z-Achse erreichen, daß die Amplituden $\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l\,j\,m-1)$ und $\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l\,j-1\,m\mp 1)$ reell werden. Dann erhält man folgende Werte für die $\mathfrak{P}^0$, wenn man noch die Abkürzungen

$$\begin{aligned} O(j,n) &= (j+n)(j+n-1),\\ P(j,n) &= (j+n+1)(j-n),\\ Q(j,n) &= j^2-n^2,\\ U(j) &= j^2(2j-1)(2j+1),\\ V(j) &= j^2(j+1)^2 \end{aligned}$$

einführt:

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_1\,j-1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{4}\,a(l\,l_1)\sqrt{\frac{O(j,n)\,O(j,\pm m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_1\,j-1\,m) = \frac{1}{2}\,a(l\,l_1)\sqrt{\frac{O(j,n)\,Q(j,m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_1\,j+1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{4}\,a(l\,l_1)\sqrt{\frac{O(j+1,-n+1)\,O(j+1,\mp m+1)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_1\,j+1\,m) = -\frac{1}{2}\,a(l\,l_1)\sqrt{\frac{O(j+1,-n+1)\,Q(j+1,m)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_1\,j\,m\mp 1) = -\frac{1}{4}\,a(l\,l_1)\sqrt{\frac{P(j,-n)\,P(j,\mp m)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_1\,j\,m) = -\frac{1}{2}\,a(l\,l_1)\,m\sqrt{\frac{P(j,-n)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_2\,j-1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{4}\,a(l\,l_2)\sqrt{\frac{O(j,-n)\,O(j,\pm m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_2\,j-1\,m) = \frac{1}{2}\,a(l\,l_2)\sqrt{\frac{O(j,-n)\,Q(j,m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_2\,j+1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{4}\,a(l\,l_2)\sqrt{\frac{O(j+1,n+1)\,O(j+1,\mp m+1)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_2\,j+1\,m) = -\frac{1}{2}\,a(l\,l_2)\sqrt{\frac{O(j+1,n+1)\,Q(j+1,m)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_2\,j\,m\mp 1) = \frac{1}{4}\,a(l\,l_2)\sqrt{\frac{P(j,n)\,P(j,\mp m)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_2\,j\,m) = \frac{1}{2}\,a(l\,l_2)\,m\sqrt{\frac{P(j,n)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_x(l\,j\,m, l_3\,j-1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{4}\,c(l\,l_3)\sqrt{\frac{Q(j,n)\,O(j,\pm m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_3\,j-1\,m) = \frac{1}{2}\,c(l l_3)\sqrt{\frac{Q(j,n)\,Q(j,m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_3\,j+1\,m\mp 1) = \pm\frac{1}{4}\,c(l l_3)\sqrt{\frac{Q(j+1,n)\,O(j+1,\mp m+1)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_3\,j+1\,m) = \frac{1}{2}\,c(l l_3)\sqrt{\frac{Q(j+1,n)\,Q(j+1,m)}{U(j+1)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_3\,j\,m\mp 1) = \frac{1}{4}\,c(l l_3)\,n\sqrt{\frac{P(j,\mp m)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l_3\,j\,m) = \frac{1}{2}\,c(l l_3)\,\frac{n\,m}{j(j+1)},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l\,j-1\,m\mp 1) = \mp\frac{1}{2}\,\mu_l\sqrt{\frac{Q(j,n)\,O(j,\pm m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l\,j-1\,m) = \mu_l\sqrt{\frac{Q(j,n)\,Q(j,m)}{U(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l\,j\,m-1) = \frac{1}{2}\,\mu_l\,n\sqrt{\frac{P(j,-m)}{V(j)}},$$

$$\mathfrak{P}^0_z(l\,j\,m, l\,j\,m) = \mu_l\,\frac{n\,m}{j(j+1)}.$$

Alle Quadratwurzeln sind dabei positiv zu nehmen.

Mit der an letzter Stelle stehenden Amplitude findet man nach Gleichung (11) und (15)

$$W^1_{l\,j\,m} = -\frac{\mu_l\,n\,m}{j(j+1)}. \tag{17}$$

Die Frequenzen ν_1 folgen aus Gleichung (12). Summiert man in Gleichung (14) über m mit dem Werte (17) für W^1, so sieht man, daß S_1 verschwindet, wie früher behauptet.

Bei der Bildung der Größen $\mathfrak{P}^1$ nach Gleichung (13) werden jene Glieder alle anderen erheblich überwiegen, in deren Nenner eine reine Rotationsfrequenz steht, da eine solche viel kleiner ist als Frequenzen, die einem Sprung von l entsprechen. Wir wollen deshalb nur solche Glieder in Gleichung (13) berücksichtigen.

§ 2. Linearer longitudinaler Kerreffekt. Die drei eckigen Klammern in (9) und ebenfalls in (10) rühren von folgenden drei Ursachen her: Erstens einer Anhäufung der Moleküle in solchen Zuständen m, deren elektrisches Moment eine positive Komponente in der Feldrichtung

hat, wodurch in einer ursprünglich unpolarisierten Bandenlinie die Gesamtintensität der rechts zirkularen Komponenten verschieden von der der links zirkularen wird; zweitens einer Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten, die denselben Effekt hat; drittens einer Verschiebung der einzelnen Komponenten gegen die einfallende Frequenz. Wir wollen jetzt den Beitrag der verschiedenen Typen von Bandenlinien zur Formel (9) angeben, indem wir in jedem Falle über die Aufspaltungskomponenten der betreffenden Linie, d. h. über m summieren. Wegen der Symmetrie des Aufspaltungsbildes ist leicht einzusehen, daß die Differenz der Summen über die rechts und links zirkularen Komponenten einer Linie im ersten und dritten Gliede ersetzt werden kann durch die doppelte Summe über die rechts zirkularen Komponenten. Eine einfache Überlegung mit Hilfe der Gleichung (13) und der Amplitudenformeln zeigt, daß dies auch im zweiten Gliede zutrifft. Man erhält dann nach einigen elementaren und entsprechend langwierigen Rechnungen folgende Beiträge zur Größe $(n_\varrho - n_\lambda)_1$:

$$\frac{G(lj)\,a(ll_{12})\,a(l_{12}l)}{3\delta(lj, l_{12}j-1)}\Big\{ -\frac{\mu_l n(j\pm n)(j\pm n-1)}{8kTj^2}$$
$$\pm\frac{\pi^2}{h^2 j^3}[\mu_l I_l(j^2-n^2)(j\pm n-1) - \mu_{l_{12}} I_{l_{12}}[j^2-(n\mp 1)^2](j\pm n)]$$
$$-\frac{\nu_0(lj, l_{12}j-1)(j\pm n)(j\pm n-1)}{4h\delta(lj, l_{12}j-1)j^2}[\mu_l n - \mu_{l_{12}}(n\mp 1)]\Big\};$$

$$\frac{G(lj)\,a(ll_{12})\,a(l_{12}l)}{3\delta(lj, l_{12}j+1)}\Big\{ \frac{\mu_l n(j\mp n+2)(j\mp n+1)}{8kT(j+1)^2}$$
$$\mp\frac{\pi^2}{h^2(j+1)^3}[\mu_l I_l[(j+1)^2-n^2](j\mp n+2) - \mu_{l_{12}} I_{l_{12}}[(j+1)^2 - (n\mp 1)^2](j\mp n+1)]$$
$$+\frac{\nu_0(lj, l_{12}j+1)(j\mp n+2)(j\mp n+1)}{4h\delta(lj, l_{12}j+1)(j+1)^2}[\mu_l n - \mu_{l_{12}}(n\mp 1)]\Big\};$$

$$\frac{G(lj)\,a(ll_{12})\,a(l_{12}l)}{3\delta(lj, l_{12}j)}\Big\{ -\frac{\mu_l(2j+1)n(j\mp n+1)(j\pm n)}{8kTj^2(j+1)^2}$$
$$\pm\frac{\pi^2}{h^2 j^3}[\mu_l I_l(j^2-n^2)(j\mp n+1) + \mu_{l_{12}} I_{l_{12}}[j^2-(n\mp 1)^2](j\pm n)]$$
$$\mp\frac{\pi^2}{h^2(j+1)^3}[\mu_l I_l[(j+1)^2-n^2](j\pm n) + \mu_{l_{12}} I_{l_{12}}[(j+1)^2 - (n\mp 1)^2](j\mp n+1)]$$
$$-\frac{\nu_0(lj, l_{12}j)(2j+1)(j\mp n+1)(j\pm n)}{4h\delta(lj, l_{12}j)j^2(j+1)^2}[\mu_l n + \mu_{l_{12}}(n\mp 1)]\Big\};$$

$$\frac{G(lj)\,c(ll_3)\,c(l_3l)}{3\delta(lj,l_3j-1)}\left\{-\frac{\mu_l n(j^2-n^2)}{8kTj^2}-\frac{\pi^2 n(j^2-n^2)}{h^2j^3}(\mu_l I_l-\mu_{l_3}I_{l_3})\right.$$
$$\left.-\frac{\nu_0(lj,l_3j-1)\,n(j^2-n^2)}{4h\delta(lj,l_3j-1)j^2}(\mu_l-\mu_{l_3})\right\};$$

$$\frac{G(lj)\,c(ll_3)\,c(l_3l')}{3\delta(lj,l_3j+1)}\left\{\frac{\mu_l n[(j+1)^2-n^2]}{8kT(j+1)^2}-\frac{\pi^2 n[(j+1)^2-n^2]}{h^2(j+1)^3}(\mu_l I_l-\mu_{l_3}I_{l_3})\right.$$
$$\left.+\frac{\nu_0(lj,l_3j+1)\,n[(j+1)^2-n^2]}{4h\delta(lj,l_3j+1)(j+1)^2}(\mu_l-\mu_{l_3})\right\};$$

$$\frac{G(lj)\,c(ll_3)\,c(l_3l')}{3\delta(lj,l_3j)}\left\{-\frac{\mu_l(2j+1)n^3}{8kTj^2(j+1)^2}+\frac{\pi^2 n}{h^2}\left[\frac{j^2-n^2}{j^3}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{(j+1)^2-n^2}{(j+1)^3}\right](\mu_l I_l-\mu_{l_3}I_{l_3})-\frac{\nu_0(lj,l_3j)(2j+1)n^3}{4h\delta(lj,l_3j)j^2(j+1)^2}(\mu_l+\mu_{l_3})\right\},$$

wenn man die Abkürzungen

$$\frac{8\pi\nu NE}{hS_0}e^{-W^0_{lj}/kT}=G(lj),\quad \nu_0^2(lj,l'j')-\nu^2=\delta(lj,l'j') \tag{18}$$

einführt. Um welchen Fall es sich in den Formeln handelt, ist aus den Nennern $\delta(lj,l'j')$ ersichtlich, wobei in denjenigen, in welchen l_{12} vorkommt, das obere Vorzeichen sich auf Übergänge $l\to l_1$, das untere auf Übergänge $l\to l_2$ bezieht. Ist $l'=l$, so ist in den drei letzten Formeln $c(ll_3)$ durch $2\mu_l$, μ_{l_3} durch μ_l, I_{l_3} durch I_l zu ersetzen.

In der Nähe der Bandenlinien überwiegt stets das letzte Glied, das sich wie $1/\delta^2$ ändert. In größerem Abstande nimmt der Effekt wie $1/\delta$ ab. Sind bei der Temperatur T alle Moleküle im selben Zustand l_0, was bei Gasen, deren tiefster Zustand ein Singulettzustand ist, bei Zimmertemperatur zutrifft, und sind überdies die Unterschiede in der Energie benachbarter Rotationszustände klein gegen kT, was auch gewöhnlich der Fall ist, so läßt sich $G(lj)$ leicht numerisch angeben, indem man S_0 durch ein Integral ersetzt[1]. Man erhält dann nach Gleichungen (18), (3), (8) und (16)

$$G(l_0j)=\frac{h\nu NE}{\pi I_{l_0}kT}e^{-\alpha j(j+1)},\quad \alpha=\frac{h^2}{8\pi^2 I_{l_0}kT}. \tag{19}$$

Um einen Begriff von der Größe der zu erwartenden Effekte zu bekommen, wollen wir eine Bandenlinie betrachten, die vom Normalzustand l_0 eines Moleküls mit $n=0$, $j=0$ zu einem Zustand l_2 mit $n=1$, $j=1$

[1] R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 488, 1927.

führt. Wir nehmen $N = 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$, $T = 300^0$ abs., $E = 40$ CGS-Einheiten, $\nu = 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$, was einem Drucke von etwa 25 mm bei Zimmertemperatur, einer Feldstärke von etwa 10000 Volt/cm und einer Wellenlänge von 3000 Å.-E. entspricht. $\nu_0(l_0 0, l_2 1) - \nu$ sei 10^{11} entsprechend einem Wellenlängenabstand zwischen der Bandenlinie und dem einfallenden Lichte von 0,3 Å.-E., $I = 5 \cdot 10^{-40}$, während $a(l_0 l_2)$ und μ die Größenordnung der Elektronenladung, multipliziert mit der atomaren Ausdehnung, haben werden, sagen wir 10^{-18}. Dann erhält man für $(n_\varrho - n_\lambda)_1$ von dieser Linie etwa 10^{-5}, was eine Drehung der Polarisationsebene von etwa 60^0 beim Durchlaufen einer Schicht von 1 cm Dicke liefert, also einen leicht beobachtbaren Effekt.

Hier muß nun noch eine wichtige Bemerkung gemacht werden. Um die Abwesenheit eines magneto-elektrischen Richteffekts zu erklären, hat de Haas[1] angenommen, daß es zu jedem Zustand lj des Moleküls einen anderen Zustand gleicher Energie gibt, der sich von ersterem nur durch den Sinn der Elektronenrotation um die Kernverbindungslinie unterscheidet, der also den Drehimpuls $-n$ statt n hat. Jede Bandenlinie besteht dann aus zwei zusammenfallenden Linien, und wenn in je zwei zusammengehörigen Zuständen die gleiche Anzahl Moleküle vorhanden ist, was bei statistischer Verteilung wegen ihrer gleichen Energiewerte der Fall ist, so sieht man leicht aus unseren Formeln, daß diese beiden Linien stets gerade entgegengesetzte Beiträge zur Größe $(n_\varrho - n_\lambda)_1$ liefern. In der de Haasschen Betrachtung ist allerdings die magnetische Wechselwirkung zwischen Kernrotation und Elektronenbewegung vernachlässigt. Diese verursacht einen geringen Energieunterschied zwischen den zusammengehörigen Zuständen und eine Dublettaufspaltung der Bandenlinien. Wir haben also als wichtiges Resultat:

Trifft die de Haassche Hypothese in einem zweiatomigen Gase mit permanentem Dipolmoment und Elektronendrehimpuls um die Kernverbindungslinie zu, so erhält man bei statistischer Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Zustände nur in unmittelbarer Nähe der oben erwähnten Dubletts einen merklichen linearen longitudinalen Kerreffekt.

Wenn man die rechtszirkularen von den linkszirkularen Molekülen ganz oder teilweise trennen könnte, sollte man nach unserer Rechnung auch in größeren Abständen von den Bandenlinien einen erheblichen linearen Effekt erhalten. Vielleicht liegt eine solche Trennung bei Sub-

[1] A. Huber, Phys. ZS. **27**, 619, 1926.

stanzen vor, die in zwei spiegelbildlich gleichen chemischen Modifikationen existieren.

Übrigens sei hier erwähnt, daß die bekannten atomaren Gase (Edelgase, Metalldämpfe) theoretisch keinen linearen longitudinalen Kerreffekt zeigen sollten. Denn für sie ist $W^1 = \nu_1 = 0$ entsprechend dem Fehlen eines linearen Starkeffekts, und auch die Amplituden der in Abwesenheit des Feldes vorhandenen Linien erleiden keine mit der Feldstärke proportionale Änderung; letzteres deshalb, weil nach Gleichung (13) und (15) dazu zwei erlaubte Übergänge vorhanden sein müssen, die den Anfangs- und Endzustand der betrachteten Linie mit einem dritten Zustand verbinden, was bei Atomen nie der Fall ist.

§ 3. Linearer transversaler Kerreffekt. Wenn wir in Gleichung (10) ebenfalls über die verschiedenen Aufspaltungskomponenten der einzelnen Bandenlinien summieren, erhalten wir in allen Fällen von jeder der drei eckigen Klammern den Wert Null. Für die erste und dritte ist dies leicht einzusehen; denn infolge der Symmetrie des Aufspaltungsbildes gibt es zu jeder der im Quereffekt auftretenden parallelen und senkrechten Komponenten einer Bandenlinie eine andere gleicher Intensität (in nullter Näherung), deren Ausgangsniveau und Frequenz um die entgegengesetzten Beträge W^1 und ν_1 verändert sind. Für die mittlere Klammer zeigt eine einfache Rechnung ihr Verschwinden. Wir können also unser Resultat zusammenfassen:

Für zweiatomige Gase mit permanentem Dipolmoment und Elektronendrehimpuls um die Kernverbindungslinie gibt es keinen linearen transversalen Kerreffekt.

Aus den schon früher erwähnten Gründen gibt es auch keinen linearen transversalen Kerreffekt für die bekannten atomaren Gase.

Ich möchte an dieser Stelle dem National Research Council und dem International Education Board für ein Reisestipendium danken, das mir einen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglicht hat.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Zur physikalischen Bedeutung der „elektrolytischen Lösungstension".

Von **A. v. Hippel** in Jena, z. Z. Berkeley (Californien).

(Eingegangen am 10. September 1927.)

Es wird gezeigt, daß unter „elektrolytischer Lösungstension" eine schrittweise Ionisierung durch Hydratation zu verstehen ist. Der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Normalpotentialen und atomphysikalischen Daten wird quantitativ formuliert.

Die eigentümlichen chemischen Prozesse, die sich an der Grenzfläche zwischen Leitern erster und zweiter Klasse abspielen, sind bisher in der Elektrochemie vom Standpunkt der Thermodynamik als Resultate einer Energiebilanz verstanden oder auf Grund osmotischer Vorstellungen erklärt worden. Die erste Behandlungsart verzichtet überhaupt auf jedes Bild vom Ablauf der Reaktionen, die zweite fußt auf dem Axiom einer „elektrolytischen Lösungstension" der Metalle, einer unbekannten Druckkraft, welche die Metallatome als positive Ionen in Lösung treibt. Dieses Bild ist sicher unrichtig; es seien daher einige kurze Überlegungen erlaubt, die eine vielleicht zurzeit einwandfreiere Deutung des Vorgangs vermitteln können.

Elektrolytische Lösungstension tritt auf an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Elektrolyten, d. h. zwischen einem festen Körper mit frei beweglichen Leitungselektronen und einer Flüssigkeit höherer Dielektrizitätskonstante, in der Ionen existenzfähig sind. Chemische Sekundärreaktionen sind, wie wir z. B. vom Daniellelement wissen, nicht ursächlich für die Erscheinung verantwortlich; so bleibt nur die Wahl, in den Primärionen des Elektrolyten oder in der Dipolstruktur des Lösungsmittels den treibenden Faktor für die positive Ionenemission der Metalloberfläche zu suchen.

Die Ionenbeweglichkeit im Elektrolyten zählt nur nach Tausendsteln von Millimetern; dementsprechend hat man mit keinerlei kinetischer Aufprallenergie der Primärionen, abgesehen von ihrer Wärmebewegung, zu rechnen. Man wird annehmen dürfen, daß ein sich näherndes Ion vom Kraftfeld des ihm zunächst liegenden Oberflächenatoms eingefangen werden und mit diesem einzelnen Atom zur Reaktion gelangen kann. Soll dabei die Erscheinung der Lösungstension zustande kommen, so müßte durch eine Art „Stoß zweiter Art" das Metallatom als positives Ion die Elektrode verlassen.

Eine nähere Überlegung zeigt sofort, daß nur das Kation den für diesen Auslösungsprozeß erforderlichen Energiebetrag zur Verfügung stellen könnte. Demnach wäre eine Ionenaustauschreaktion prinzipiell möglich und bei Untersuchung der Sekundärstrahlung, die von sehr langsamen Kanalstrahlen an Metalloberflächen ausgelöst wird, in die Überlegungen einzubeziehen. Für die Elektrochemie könnte sie aber nur die Erscheinung eines galvanischen Niederschlags, nicht die Entstehung eines Elements erklären, wenn man nicht für die Aufladung der Elektroden durch die Zusatzannahme sorgt, daß sich außerdem Anionen und Kationen in unterschiedlichen Beträgen an den Elektroden neutralisieren. Beide Neutralisationsvorgänge scheinen energetisch möglich, auch scheinen sie, da die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls vom Anion frei gemacht wird, vom Kation umgekehrt bei der Entladung aufgebracht werden muß, zwei verschiedene Metallelektroden unterschiedlich aufzuladen. Die so entstehende Reihenfolge der Elemente würde aber gerade den zur Spannungsreihe entgegengesetzten Verlauf zeigen: Elektroden mit großer Elektronenaustrittsarbeit müßten negativ, solche mit kleiner Austrittsarbeit positiv geladen erscheinen. Denkt man weiter, um nur einige Schwierigkeiten zu nennen, an den komplizierten Austauschmechanismus, den man bei Ionen verschiedenartiger Wertigkeit annehmen müßte, ferner daran, daß die Metalle bei derartigen Reaktionen keine prinzipielle Vorzugsstellung vor den Nichtmetallen haben würden, so ist man wohl dazu berechtigt, den Elektrolytionen eine maßgebende primäre Mitwirkung beim Zustandekommen der elektrolytischen Lösungstension abzusprechen.

Der Dipolcharakter des Lösungsmittels könnte sich der Metallelektrode gegenüber in folgender Form auswirken: Bei der statistischen Verteilung der Orientierungen kommt das negative Ende eines Dipols einem Metallatom nahe, deformiert dessen Valenzelektronenbahn im Sinne eines Hineindrückens in das Metallinnere und veranlaßt so eine schwache positive Polarisation des Atoms nach dem Elektrolyten hin. Infolgedessen wird ein zweites Dipolmolekül orientiert, verstärkt die Polarisation — und so schreitet der Vorgang sukzessive fort, bis dank der metallischen Leitfähigkeit der Elektrode das frei bewegliche Bindungselektron in das Metallinnere abgedrückt und das Metallatom als positives Ion hydratisiert herausgeschält ist.

Dieses Bild einer schrittweisen Ionisierung durch Hydratation liefert offenbar zwanglos die in der Elektrochemie beobachteten Erscheinungen: Das Metall — und nur ein Metall — kann als positives

Ion in Lösung gehen, die Elektrode bleibt negativ geladen zurück. Mit steigender Elektronenaustrittsarbeit ist die Bindung des Atoms an das massive Metall schwieriger durch Hydratation zu lösen; so folgt die gewisse Parallele zwischen Spannungsreihe und Anstieg der Austrittsarbeiten, ohne eine vollständige sein zu können, weil die Hydratationsfähigkeit des Metallions als zweiter Faktor ins Spiel tritt. Passivitätserscheinungen sind zu erwarten, wenn die Elektrode sich mit einer nicht metallischen Oberflächenschicht bedeckt und damit die Polarisation verhindert usw.

Die Bedeutung der elektrochemischen Normalpotentiale läßt sich an Hand dieser Vorstellungen noch etwas näher quantitativ überlegen: Betrachten wir ein Element vom Daniellтyp mit Elektroden in $^1/_1$ normaler Lösung ihres Elektrolyten und lassen bei der Temperatur T ein Grammäquivalent des Kathodenmetalls als positive Ionen in Lösung treten, die entsprechende Menge des Anodenmetalls sich ausscheiden. Die Wärmetönung des chemischen Umsatzes U ist dann nach oben gegeben durch:

$$U = H_k - H_a - (M_k - M_a), \tag{1}$$

wo H die Hydratationswärme des Kations und Anions, M die entsprechende Austrittsarbeit des positiven Ions bedeutet. Gleichzeitig ist die elektrische Arbeit E geleistet und die latente Wärme $U - E$ im Element entwickelt worden. Anstatt den zweiten Anteil thermodynamisch durch die Entropie auszudrücken, ist es hier ganz nützlich, sich sein Zustandekommen anschaulich an folgendem Kreisprozeß für eine Einzelelektrode klarzumachen:

$$\begin{array}{ccccc} U & & (\mathrm{Me}\,.\,\mathrm{aq}^+)\,[e^-] & & \varphi \\ & \nearrow & & \nwarrow & \\ [\mathrm{Me}] & & & & (\mathrm{Me}\,.\,\mathrm{aq}^+)\,\{e^-\} \\ \downarrow -S & & & & \uparrow H \\ \{\mathrm{Me}\} & & \xrightarrow[-I]{} & & \{\mathrm{Me}^+\}\,\{e^-\} \end{array}$$

Es bedeuten, wie üblich, die Klammern [ ], ( ) und { } den festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand, S die Sublimationswärme, I die Ionisierungs- und φ die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls.

Leitet man den elektrochemischen Hydratationsprozeß, wie hier geschehen, auf dem Umweg über den Gaszustand, so ist bei der Sublimation die Arbeit S^* gegen die elektrisch zusammenhaltenden Kräfte des Gitters zu leisten, dann aber wird durch die Diffusion der auseinanderstrebenden Atome die Arbeit D gewonnen und auch noch der mittlere Energie-

überschuß $3/2\,RT$ frei, den die Atome im festen Verband gegenüber dem Gaszustand besaßen. So gilt für die beobachtete Sublimationswärme:

$$S = S^* - D - 3/2\,RT. \tag{2}$$

Bei der nachfolgenden Hydratation des Metallions auf der anderen Seite wird durch Bildung der Dipolhülle die elektrostatische Energie H^* frei, für die Konzentration der Wassermoleküle dabei ist aber die Arbeit K aufzuwenden. Außerdem wird eine Anzahl Wasserdipole der freien Wärmebewegung mehr oder weniger entzogen; nimmt man in grober Näherung an, daß x Dipole pro Ion fest gebunden werden, so tritt eine zusätzliche positive Wärmetönung $x.3/2\,RT$ auf, so daß die beobachtete Hydratationswärme sich aus den Beträgen zusammensetzt:

$$H = H^* - K + x\,3/2\,RT. \tag{3}$$

Hierauf hat man offenbar zu achten, wenn man — wie z. B. Born[1] — aus Hydratationswärmen auf Metalldaten rückschließen will; für die Berechnung von Ionenradien usw. kommt offenbar nur H^* in Frage.

Die latente Wärme ist nach dem Bisherigen gegeben durch:

$$\begin{aligned} U - E = {} & D_k + 3/2\,RT\,(1+x)_k - K_k - D_a \\ & - 3/2\,RT\,(1+x)_a + K_a \end{aligned} \tag{4}$$

und damit die elektrische Arbeit E durch:

$$E = (H^* - S^* - I + \varphi_k)_k - (H^* - S^* - I + \varphi_a)_a. \tag{5}$$

Diese elektrische Arbeit E enthält zweierlei: Den energetisch gemessenen Potentialsprung zwischen Metallelektroden und Lösung E^*, also die Arbeitsleistung beim Ionentransport, und das energetisch gemessene Kontaktpotential der Elektroden, das die Energiebilanz beim Elektronentransport im Außenkreis liefert:

$$E = E^* + \varphi_k - \varphi_a. \tag{6}$$

Bei der Angabe der Normalpotentiale hat man den Potentialsprung zwischen einer Metallelektrode und ihrer Lösung eliminiert, nicht aber das Kontaktpotential, so daß z. B. für die Normalpotentiale, auf die absolute Kalomelelektrode bezogen, gilt:

$$E^*_{\text{abs.}} = H^* - S^* - I + \varphi_{\text{Hg}}. \tag{7}$$

Durch (7) ist damit die absolute Folge der Normalpotentiale in atomphysikalischen Daten gegeben. — Herr Prof. Hildebrand wies den Verfasser, als er nach chemischem Tatsachenmaterial zur Prüfung dieser Überlegungen suchte, freundlichst auf zwei sehr

[1] M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 45, 1920.

wichtige neue Arbeiten von Herrn Prof. Latimer[1] hin, die sich mit der Lösungsenergie von Gasionen in dielektrischen Flüssigkeiten und den dabei auftretenden Entropieänderungen beschäftigen. In den genannten Abhandlungen wird die Bedeutung dieser Größen als energetisches Bindeglied zwischen den Ionisierungsspannungen der Gasionen und den Elektrodenpotentialen hervorgehoben und die Hydratationswärme an Hand eines sehr kritisch ausgewählten Zahlenmaterials berechnet. Die dabei benutzten thermochemischen Reaktionen laufen praktisch auf denselben Kreisprozeß heraus, den wir für unsere Überlegungen angewendet haben. Da aber Zweck und Form der Darstellung von der hier vorgelegten völlig verschieden sind, schien diese unabhängig entstandene Untersuchung nicht überflüssig, obwohl sie natürlich keine Priorität für die durch den Kreisprozeß gegebenen energetischen Folgerungen beansprucht[2].

Elektrolytische Lösungstension bedeutet also, wie wir sahen, schrittweise Ionisation durch Hydratisierung; sie tritt ein, wenn die Hydratationsenergie bei gegebenem Kontaktpotential ausreicht, die Austrittsarbeit des positiven Ions zu leisten. Sie kommt umgekehrt zum Stehen, wenn die Richtmöglichkeit der Dipole verhindert wird, also auf der einen Seite durch negative Aufladung der Elektrode, auf der anderen durch Anreicherung der Ionen in der Lösung. Die positiven Ionen im Elektrolyten stören die Einstellung der Dipole, treten in Konkurrenz um die Wassermoleküle, können dabei Teile gebildeter Hydratationshüllen abbauen bzw. ihren vollen Ausbau hindern. So wird die im Mittel frei werdende Hydratationswärme konzentrationsabhängig in Parallele zu dem osmotischen Druckfaktor in der Nernstschen Gleichung, doch erreicht sie und damit die EMK mit wachsender Verdünnung im Gegensatz zu ihr einen wohldefinierten, endlichen Grenzwert.

Berkeley, University of California, Department of Physics.

[1] W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1234, 2297, 1926.

[2] Herrn Prof. Latimer hat der Verfasser herzlich dafür zu danken, daß er mit ihm diesen Teil der Arbeit kurz diskutieren durfte.

Die Darstellung der ultraroten Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe nach der Schrödingerschen Theorie.

Von **M. Czerny** in Berlin.

(Eingegangen am 30. August 1927.)

Die Formeln der Wellenmechanik für die ultraroten Rotations- und Rotationsschwingungsspektren sind mit den Messungsergebnissen an den ultraroten Spektren der Halogenwasserstoffe ebenso in Einklang wie die Formeln der früheren Quantentheorie. Sie ergeben aber merklich verschiedene Werte für die Molekülkonstanten.

E. Fues hat eine Untersuchung veröffentlicht[1], in der er die Formeln für die ultraroten Rotations- und Rotationsschwingungsspektren nach der Schrödingerschen Theorie ableitet und bei den erforderlichen Näherungen ebenso weit geht wie A. Kratzer in seiner bekannten Arbeit aus dem Jahre 1920[2]. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die von ihm abgeleiteten Formeln vollkommen mit den Kratzerschen übereinstimmen, nur daß an Stelle der ganzzahligen Quantenzahlen halbzahlige getreten sind, und zwar sowohl für das Rotationsquant wie für das Schwingungsquant.

Die Benutzung halbzahliger Laufzahlen für das Rotationsquant wird für die ultraroten Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe mit Eindeutigkeit durch die Messungsergebnisse an den reinen Rotationsspektren[3] gefordert. Diese Halbzahligkeit liefert nun die Schrödingersche Theorie ohne weiteres, während sie in der alten Theorie sich nur durch die Annahme eines von Null verschiedenen Elektronendrehimpulses einführen ließ.

Die Einführung der Halbquantenzahlen für die Oszillation ist für die ultraroten Spektren etwas Neues und bringt einige Veränderungen mit sich. Die wesentlichste scheint mir die zu sein, daß jetzt beim sogenannten reinen Rotationsspektrum, wo also nur Änderungen der Rotationsquantenzahl eintreten, die Oszillationsquantenzahl nicht mehr Null ist, sondern $^1/_2$. Es gibt also keinen starren, schwingungslosen Zustand mehr. Das hat zur Folge, daß das sogenannte Wechselwirkungsglied

[1] E. Fues, Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik. Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926.

[2] A. Kratzer, Die ultraroten Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe. ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

[3] M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925 und **44**, 235, 1927.

auch schon im reinen Rotationsspektrum auftritt. Diese Veränderung der Oszillationsquantenzahl bringt es ferner mit sich, daß die Molekülkonstanten (Trägheitsmoment J und Eigenschwingung ν_0) sich nach der neuen Theorie numerisch anders ergeben als früher, und es liegt nur an dem mißlichen Umstande, daß für diese Konstanten aus anderen Messungen keine hinreichend genauen Werte vorliegen, um die Entscheidung treffen zu können, ob das empirische Material die Halbzahligkeit der Oszillationsquanten zuläßt oder nicht. Den Messungen in den ultraroten Spektren selbst lassen sich die neuen Formeln praktisch ebensogut anpassen wie die alten. Die bestehenden Unterschiede, die man hier ableiten kann, sind so gering, daß sie sich bei dem derzeitigen Grade der Meßgenauigkeit noch nicht prüfen lassen. Die Verhältnisse liegen hier also wesentlich ungünstiger als bei der Rotationsquantenzahl, deren Halbzahligkeit mit Sicherheit aus den Messungen im Rotationsspektrum gefolgert werden kann.

Im einzelnen gelten folgende Formeln: Die Energie im m-ten Rotations- und n-ten Oszillationsquantenzustand ist

$$W_m^n = W_0^n - \left(m+\frac{1}{2}\right)^2 a_n h + \frac{h^2}{8\pi^2 J_0}\left[\left(m+\frac{1}{2}\right)^2 - \varkappa^2\left(m+\frac{1}{2}\right)^4\right] + \cdots$$

$$m = 0, 1, 2 \ldots$$

$$\varkappa = \frac{h}{4\pi^2 \nu_0 J_0}.$$

Die Halbzahligkeit der Rotationsquantenzahl m ist durch das hinzugefügte $+\frac{1}{2}$ eingeführt. Für W_0^n und a_n gilt, je nachdem man die alte Theorie mit ganzzahligem n oder die neue Theorie mit halbzahligem[1] n berücksichtigt:

Alte Form:

$$W_0^n = \text{const} + n h \nu_0 - n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} B,$$

$$a_n = n h A, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots$$

Neue Form:

$$W_0^n = \text{const} + \left(n+\frac{1}{2}\right) h \nu_0 - \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} B,$$

$$a_n = \left(n+\frac{1}{2}\right) h A, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots$$

[1] Die Bezeichnungen „halbzahlig" und „ganzzahlig" sind hier nur zur Unterscheidung der alten und neuen Formeln gewählt. In Wirklichkeit ist ja die Laufzahl auch in der neuen Quantentheorie ganzzahlig. Das gilt besonders auch von der Laufzahl des Rotationsquants.

A und B sind Abkürzungen für Ausdrücke, die nicht von einer Quantenzahl abhängen, also konstant sind. Nach der Bohrschen Frequenzbedingung ergeben sich daraus folgende Schwingungszahlen für einen Ast eines Rotationsschwingungsspektrums mit dem Übergang $n_2 \to n_1$ und $m \to m - 1$:

$$\nu_{osz} = \left[\frac{W_0^{n_2} - W_0^{n_1}}{h} - \frac{1}{4}(a_{n_2} + a_{n_1})\right] + m\left[-(a_{n_2} + a_{n_1}) + \frac{h}{4\pi^2 J_0}\right] - m^2\left[a_{n_2} - a_{n_1}\right] - m^3\left[\varkappa^2 \frac{h}{2\pi^2 J_0}\right] \quad (1)$$

und für ein Rotationsspektrum mit dem Übergang $n_0 \to n_0$ und $m \to m - 1$:

$$\nu_{rot} = m\left[-2a_0 + \frac{h}{4\pi^2 J_0}\right] - m^3\left[\varkappa^2 \frac{h}{2\pi^2 J_0}\right]. \quad (2)$$

Bestimmung des Trägheitsmoments J_0. Nach der alten Form ist $a_0 = 0$. Der Koeffizient des linearen Gliedes des Rotationsspektrums liefert also direkt das Trägheitsmoment. Nach der neuen Form ist $a_0 = \frac{1}{2} h A$ und man kann infolgedessen jetzt aus dem Rotationsspektrum allein nicht mehr J_0 berechnen, sondern muß dazu noch den Wert von a_0 aus einem Rotationsschwingungsspektrum entnehmen. Ein entsprechender Unterschied ergibt sich, wenn man J_0 aus dem Koeffizienten des linearen Gliedes eines Rotationsschwingungsspektrums bestimmen will. Wenn man die Rechnungen wirklich durchführt, so ergeben sich für die Halogenwasserstoffe folgende Werte:

	ν_{rot}	Alte Form		Neue Form			Unterschied
		$\frac{h}{4\pi^2 J_0}$	$J_0 \cdot 10^{40}$	$2a_0$	$\frac{h}{4\pi^2 J_0}$	$J_0 \cdot 10^{40}$	%
HF	41,086	41,086	1,347	0,763	41,849	1,322	1,86
HCl	20,841	20,841	2,655	0,303	21,144	2,617	1,45
HBr	16,709	16,709	3,312	0,230	16,939	3,267	1,37
HJ	12,841	12,841	4,309	0,170	13,011	4,253	1,32

In der ersten Spalte stehen die Werte des Koeffizienten des linearen Gliedes des Rotationsspektrums, wie sie sich aus den Messungen ergeben. In der zweiten und dritten Spalte stehen die Werte von $\frac{h}{4\pi^2 J_0}$ und J_0, unter Benutzung von ganzzahligen Oszillationsquantenzahlen berechnet. In der vierten Spalte steht der Wert von $2a_0$, wie er sich aus dem quadratischen Gliede des ersten Rotationsschwingungsspektrums bei Benutzung halbzahliger Oszillationsquantenzahlen ergibt. Die folgenden

Spalten geben die entsprechend berechneten Werte von $\frac{h}{4\pi^2 J_0}$ und J_0. Die Trägheitsmomente ergeben sich also nach der Schrödingerschen Theorie kleiner als nach der früheren Theorie. Die prozentischen Unterschiede sind in der letzten Spalte eingetragen.

Um für die oben angeführten Werte von L_{rot} und $2a_0$ möglichst sichere Daten zu gewinnen, wurde folgendermaßen verfahren: Man kann entsprechend den oben angeführten Formeln (1) und (2) die Messungen eines Rotationsschwingungsspektrums mit dem Oszillationssprung $n_1 \to n_0$ durch ein Polynom dritten Grades darstellen:

$$\nu_{\text{osz}} = A_{\text{osz}} + L_{\text{osz}}\, m + Q_{\text{osz}}\, m^2 + K_{\text{osz}}\, m^3$$

und die Werte des Rotationsspektrums durch ein Polynom

$$\nu_{\text{rot}} = L_{\text{rot}}\, m + K_{\text{rot}}\, m^3.$$

Zwischen den Koeffizienten der beiden Polynome bestehen nun nach Formel (1) und (2) sowohl nach der neuen wie nach der alten Theorie im wesentlichen folgende zwei Beziehungen:

$$K_{\text{rot}} = K_{\text{osz}} \quad \text{und} \quad L_{\text{rot}} = L_{\text{osz}} - Q_{\text{osz}}.$$

Wenn man daher die Messungsergebnisse eines ersten Rotationsschwingungsspektrums und eines Rotationsspektrums durch diese Polynome darstellen will, so hat man nicht sechs willkürliche Koeffizienten, sondern nur vier. Unter diesen Gesichtspunkten ergeben sich aus den Messungen der Spektren des HF, HCl und HBr mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate folgende Formeln:

HF

$$\nu_{\text{osz}} = 3962{,}565 + 40{,}3224\, m - 0{,}763\,21\, m^2 - 0{,}011\,879\, m^3,$$
$$\nu_{\text{rot}} = 41{,}086\, m - 0{,}011\,879\, m^3.$$

HCl

$$\nu_{\text{osz}} = 2886{,}200 + 20{,}5379\, m - 0{,}303\,18\, m^2 - 0{,}001\,814\, m^3,$$
$$\nu_{\text{rot}} = 20{,}8411\, m - 0{,}001\,814\, m^3.$$

HBr

$$\nu_{\text{osz}} = 2559{,}151 + 16{,}4788\, m - 0{,}230\,44\, m^2 - 0{,}001\,457\, m^3,$$
$$\nu_{\text{rot}} = 16{,}7092\, m - 0{,}001\,457\, m^3.$$

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht, inwieweit die angegebenen Formeln die Beobachtungen darstellen. Unter ν_{osz} und ν_{rot}

HF

m	ν_{osz}	ε	ν_{rot}	ε
+ 6	4174,69	— 0,23		
5	4142,85	+ 0,76	204,94	— 1,00
4	4110,50	+ 0,38	163,44	+ 0,14
3	4076,14	+ 0,20		
2	4039,90	+ 0,16	82,56	— 0,48
+ 1	4002,02	+ 0,09		
— 1	3921,85	— 0,36		
2	3879,10	— 0,14		
3	3834,69	+ 0,36		
4	3790,06	— 0,14		
5	3744,00	— 0,64		
— 6	3696,07	— 0,35		

HCl

m	ν_{osz}	ε	ν_{rot}	ε
+ 15	3119,8	+ 0,13		
14	3109,5	— 0,17		
13	3098,4	— 0,43		
12	3085,8	+ 0,06		
11	3073,2	— 0,17	226,50	+ 0,34
10	3059,7	— 0,25	206,38	+ 0,22
9	3045,3	— 0,14	185,86	+ 0,38
8	3030,9	— 0,73	165,63	+ 0,17
7	3014,8	— 0,31	145,03	+ 0,23
6	2998,6	— 0,48	124,30	+ 0,35
5	2981,6	— 0,52		
4	2963,6	— 0,21	83,03	+ 0,22
3	2945,6	— 0,56		
2	2926,5	— 0,45		
+ 1	2906,5	— 0,07		
— 1	2865,2	+ 0,16		
2	2843,7	+ 0,23		
3	2821,7	+ 0,20		
4	2799,1	+ 0,20		
5	2776,0	+ 0,16		
6	2752,0	+ 0,45		
7	2727,8	+ 0,40		
8	2703,1	+ 0,32		
9	2677,5	+ 0,62		
10	2652,0	+ 0,32		
11	2625,2	+ 0,81		
12	2598,7	+ 0,52		
13	2571,7	+ 0,25		
14	2544,3	— 0,07		
— 15	2516,3	— 0,26		

H Br

m	ν_{osz}	ε	ν_{rot}	ε
+ 14			229,90	+ 0,03
13			214,34	— 0,32
12			197,90	+ 0,09
11			181,64	+ 0,22
10			165,55	+ 0,08
9	2687,53	+ 0,21		
8	2675,71	— 0,22		
7	2662,75	— 0,04	116,27	+ 0,19
6	2649,29	+ 0,12	100,20	— 0,26
5	2635,33	+ 0,27	83,03	+ 0,33
4	2621,87	— 0,58		
3	2606,70	— 0,22		
2	2591,33	— 0,15		
+ 1	2575,69	— 0,29		
— 1	2542,10	+ 0,34		
2	2525,45	— 0,17		
3	2507,40	+ 0,28		
4	2489,40	+ 0,24		
5	2470,91	+ 0,27		
6	2452,22	+ 0,07		
7	2432,89	+ 0,12		
8	2413,49	— 0,17		
— 9	2393,30	— 0,06		

sind die beobachteten Wellenzahlen[1] eingetragen, unter der Rubrik ε die Differenzen berechneter Wert weniger beobachteter Wert. Am zwanglosesten lassen sich die Messungen am H Br darstellen, während beim H F und H Cl deutlich systematische Abweichungen auftreten, die allerdings, einzeln betrachtet, wohl noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Daß es sich hier nicht um eine Schwäche der Formeln, sondern um kleine systematische Meßfehler handelt, tritt am deutlichsten zutage, wenn man die Messungen des Rotations- und Rotationsschwingungsspektrums mit Hilfe einer Beziehung miteinander vergleicht, die nur das Kombinationsprinzip und sonst keine spezielleren Ansätze enthält. Dabei zeigt sich, daß in der Tat beim H Cl und H F kleine systematische Fehler übrigbleiben, während beim H Br sich gute Übereinstimmung ergibt[2].

Bei der Berechnung der oben angegebenen numerischen Formeln bleibt übrigens eine gewisse Willkürlichkeit, da man den Messungen in

[1] Die Werte sind entnommen den Arbeiten von E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919; W. F. Colby, C. F. Meyer und D. W. Bronk, ebenda, **57**, 10, 1923; M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925 und **44**, 235, 1927.

[2] Vgl. M. Czerny, l. c.

den beiden weit getrennten Spektralbereichen verschiedenes Gewicht zulegen muß, um die ungleiche Zahl von Messungen und die verschiedene Meßgenauigkeit auszugleichen.

Für HJ fehlen noch ausführliche Messungen im Rotationsschwingungsspektrum. Der Wert von $2a_0$, wie er in der Tabelle der Trägheitsmomente für HJ eingesetzt ist, ist daher nur geschätzt. Der Wert L_{rot} für HJ ist dagegen den Messungen im Rotationsspektrum entnommen.

Berechnung von ν_0. Ebenso wie das Trägheitsmoment ergibt sich auch die Grundfrequenz ν_0 bei Verwendung halbzahliger Oszillationsquantenzahlen anders als früher. Um ν_0 genau berechnen zu können, muß man zwei Rotationsschwingungsspektren der betreffenden Substanz kennen, und das ist bisher nur für HCl der Fall, wo man außer dem Spektrum mit dem Übergang $n_1 \to n_0$ auch noch das Spektrum mit dem Übergang $n_2 \to n_0$ in die einzelnen Absorptionslinien zerlegt und ausgemessen hat. Man kann dann nach den oben angeführten Formeln im wesentlichen aus den Koeffizienten der linearen Glieder ν_0 berechnen[1] und erhält

$$\nu_0 = 2991{,}34\,\text{cm}^{-1} \quad \text{mit Halbquanten,}$$
$$\nu_0 = 2938{,}75\,\text{cm}^{-1} \quad \text{mit ganzen Quanten.}$$

Es ergibt sich also ein Unterschied von etwa 1,8 %. Es darf vielleicht nebenbei bemerkt werden, daß dieses ν_0 nicht mit der fehlenden Nullinie des ersten Rotationsschwingungsspektrums zusammenfällt, sondern zwischen der + 5. und + 6. Linie für die obere Zahl und zwischen der + 2. und + 3. Linie für die untere Zahl liegt.

Der Umstand, daß ν_0 ebenso wie der zuvor besprochene Ausdruck $\frac{h}{4\pi^2 J_0}$ beide ungefähr um gleiche Beträge größer herauskommen bei der Rechnung mit Halbquanten als früher, hat zur Folge, daß der Koeffizient des kubischen Gliedes, dem nach der Theorie der Wert

$$K = -\varkappa^2 \frac{h}{2\pi^2 J_0} = -\left(\frac{h}{4\pi^2 J_0 \nu_0}\right)^2 \frac{h}{2\pi^2 J_0} = -\frac{2}{\nu_0^2}\left(\frac{h}{4\pi^2 J_0}\right)^3$$

zukommt, fast unverändert bleibt, ob man mit halben oder ganzen Quanten arbeitet. (Der Unterschied beträgt beim HCl etwa 0,5 %.) Die Genauigkeit, mit der sich der Koeffizient des kubischen Gliedes experimentell ermitteln läßt, reicht zurzeit noch nicht aus, um einen so kleinen Unterschied an Hand der Messungen zu prüfen. Vielleicht verschwindet

[1] Der Rechnung wurden die Zahlen von W. F. Colby, Astrophys. Journ. 58, 303, 1923 zugrunde gelegt.

aber auch dieser kleine Unterschied noch vollständig, wenn man die Näherungen in den theoretischen Formeln weiter treibt.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß die neuen Formeln der Wellenmechanik mit den Messungsergebnissen der ultraroten Spektren der Halogenwasserstoffe ebenso verträglich sind wie die früheren Formeln. Dafür läßt sich aber auch ihre Berechtigung nicht aus diesen Spektren ableiten. Andererseits führen aber die Formeln zu merklich anderen Werten der Molekülkonstanten. Die Möglichkeit, ihre Richtigkeit auf Grund dieser veränderten Werte zu prüfen, scheitert zurzeit daran, daß keine genügend genauen anderweitigen Messungen für diese Konstanten vorliegen. Der Grund, aus dem man ihnen zunächst den Vorzug geben muß, liegt zum Teil darin, daß gewisse Elektronensprungbanden die Halbzahligkeit der Oszillationsquantenzahl zu fordern scheinen, in der Hauptsache ist es aber der Umstand, daß sie dem großen Rahmen der Wellenmechanik entnommen sind.

Physikal. Institut d. Univ. Berlin.

Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande.

Von Y. Sugiura, z. Z. in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1927.)

Eine zu der Arbeit „Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik“ von W. Heitler und F. London hinzufügende Berechnung. Damit lassen sich die Dissoziationsarbeit, das Trägheitsmoment und die Eigenschwingung des Wasserstoffmoleküls auswerten. Außerdem kann man durch adiabatische Zusammenführung der beiden Wasserstoffatome die Ionisierungsspannung des He-Atoms ableiten.

Während ich damit beschäftigt war, die Stoßvorgänge zwischen zwei Atomen quantenmechanisch zu behandeln, wurde ich mit der schönen Arbeit „Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik“ von W. Heitler und F. London[1] bekannt. Diese haben die genaue quantitative Bestimmung der Eigenschaft des Wasserstoffmoleküls nicht durchgeführt. Daher will ich hier kurz zu ihrer Arbeit einige Bemerkungen über die Berechnung der potentiellen Energie des Wasserstoffmoleküls hinzufügen. Damit läßt sich eine theoretische Auswertung der Dissoziationsarbeit, des Trägheitsmoments und der Eigenschwingung des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande durchführen.

Wenn man nach Heitler und London den Resonanzeffekt zwischen zwei Atomen berücksichtigt, dann muß man die folgenden vier Eigenfunktionen für das System mit zwei Wasserstoffatomen betrachten:

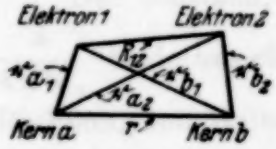


Fig. 1.

$$u_{n_1}(\mathfrak{r}_{a_1}), \qquad v_{n_1}(\mathfrak{r}_{b_1}),$$
$$u_{n_2'}(\mathfrak{r}_{a_2}), \qquad v_{n_2'}(\mathfrak{r}_{b_2}),$$

wobei a, b bzw. 1, 2 den beiden Kernen bzw. Elektronen entspricht und n die Quantenzahlen (n, l, m), $\mathfrak{r}$ die Koordinaten des Elektrons bedeutet. Nach den Bedingungen der Normierung und der Orthogonalität erhält man die zwei folgenden Eigenfunktionen:

$$\text{symmetrische:} \quad \psi_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(u_{n_1} v_{n_2'} + u_{n_2'} v_{n_1}),$$

$$\text{antisymmetrische:} \quad \psi_a = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(u_{n_1} v_{n_2'} - u_{n_2'} v_{n_1}),$$

[1] W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

wo

$$S = \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} u_{n_1} v_{n_1} u_{n_2'} v_{n_2'} \, d\Omega_a \, d\Omega_b \tag{1}$$

und $d\Omega$ das Raumelement ist. Ferner werden die entsprechenden Eigenwerte:

$$E_s = \frac{E_1 + E_2}{1 + S}, \tag{2}$$

$$E_a = \frac{E_1 - E_2}{1 - S}, \tag{3}$$

mit den Abkürzungen

$$E_1 = e^2 \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} \left[\left(\frac{1}{R_{12}} + \frac{1}{r} \right) \frac{u_{n_1}^2 v_{n_2'}^2 + u_{n_2'}^2 v_{n_1}^2}{2} - \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} \right) \frac{u_{n_2'}^2 v_{n_1}^2}{2} \right.$$

$$\left. - \left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_2}} \right) \frac{u_{n_1}^2 v_{n_2'}^2}{2} \right] d\Omega_a d\Omega_b. \tag{4}$$

$$E_2 = e^2 \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} \left(\frac{2}{R_{12}} + \frac{2}{r} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} \right) \frac{u_{n_1} v_{n_1} u_{n_2'} v_{n_2'}}{2} d\Omega_a d\Omega_b \tag{5}$$

E_s und E_a sind dabei nicht anders als die Mittelwerte der potentiellen Energie des ganzen Systems in den beiden Zuständen.

Wenn die beiden Atome sich im Grundzustande befinden, $n = 1$ $1 = m = 0$, dann ist

$$S = \left(1 + \varrho + \frac{1}{3} \varrho^2 \right) e^{-2\varrho}, \tag{6}$$

$$E_1 = \frac{e^2}{a_0} \frac{e^{-2\varrho}}{\varrho} \left(1 + \frac{5}{8} \varrho - \frac{3}{4} \varrho^2 - \frac{1}{6} \varrho^3 \right), \tag{7}$$

$$E_2 = I + \frac{e^2}{a_0} \frac{S}{\varrho} - \frac{2 e^2}{a_0} \left(1 + 2\varrho + \frac{4}{3} \varrho^2 + \frac{1}{3} \varrho^3 \right) e^{-2\varrho}, \tag{8}$$

wo

$$I = \frac{e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_{\Omega_a} \int_{\Omega_b} \frac{1}{R_{12}} e^{-\frac{1}{a_0}(r_{a_1} + r_{a_2} + r_{b_1} + r_{b_2})} d\Omega_a d\Omega_b,$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} \quad \text{und} \quad \varrho = \frac{r}{a_0},$$

r den Abstand zwischen den beiden Kernen, R_{12} den zwischen beiden Elektronen bedeutet.

Das vorkommende Integral, das Heitler und London nicht durchgeführt haben, läßt sich in folgender Weise auswerten:

Durch Einführung der elliptischen Koordinaten

Elektron 1: $\varrho_1\ \mu_1\ \varphi_1$ $\qquad \mu_1 = \cos\Theta_1$,

Elektron 2: $\varrho_2\ \mu_2\ \varphi_2$ $\qquad \mu_2 = \cos\Theta_2$

kann man finden, daß[1]

$$\frac{a_0\varrho}{2}\frac{1}{R_{12}} = \sum_{\tau=0}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\tau} D_{\tau\nu} P_\tau^\nu(\varrho_1) Q_\tau^\nu(\varrho_2) P_\tau^\nu(\mu_1) P_\tau^\nu(\mu_2)\cos\nu(\varphi_2-\varphi_1) \quad \varrho_1<\varrho_2,$$

$$= \sum_{\tau=0}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\tau} D_{\tau\nu} P_\tau^\nu(\varrho_2) Q_\tau^\nu(\varrho_1) P_\tau^\nu(\mu_1) P_\tau^\nu(\mu_2)\cos\nu(\varphi_2-\varphi_1) \quad \varrho_1>\varrho_2,$$

wo

$$D_{\tau\nu} = (-1)^\nu \varepsilon_\nu \frac{2\tau+1}{2}\left(\frac{\Pi(\tau-\nu)}{\Pi(\tau+\nu)}\right)^2, \quad \varepsilon_0 = 1,\ \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = 2;$$

ferner wird

$$e^{-\frac{1}{a_0}(r_{a_1}+r_{a_2}+r_{b_1}+r_{b_2})} = e^{-\varrho(\varrho_1+\varrho_2)}$$

und die Raumelemente

$$d\Omega_1 = -\frac{a_0^3\varrho^3}{8}(\varrho_1^2-\mu_1^2)\,d\varrho_1\,d\mu_1\,d\varphi_1,$$

$$d\Omega_2 = -\frac{a_0^3\varrho^3}{8}(\varrho_2^2-\mu_2^2)\,d\varrho_2\,d\mu_2\,d\varphi_2.$$

Damit können wir das Integral so schreiben:

$$I = \frac{e^2\varrho^6}{16}\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\,d\varrho_1 \int_{-1}^{+1}(\varrho_1^2-\mu_1^2)\,d\mu_1 \int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\,d\varrho_2 \int_{-1}^{+1}\frac{\varrho_2^2-\mu_2^2}{R_{12}}\,d\mu_2,$$

wobei

$$\frac{1}{R_{12}} = \frac{2}{a_0\varrho}\sum_{\tau=0}^{\infty}\frac{2\tau+1}{2} P_\tau(\varrho_1 \text{ bzw. } \varrho_2)\, Q_\tau(\varrho_2 \text{ bzw. } \varrho_1)\, P_\tau(\mu_1)\, P_\tau(\mu_2)$$

$$\text{für } \varrho_1 < \varrho_2 \text{ bzw. } \varrho_1 > \varrho_2.$$

Weil

$$\int_{-1}^{+1}(\varrho_2^2-\mu_2^2)\,P_\tau(\mu_2)\,d\mu_2 = 2\left(\varrho_2^2-\frac{1}{3}\right) \qquad \text{für } \tau = 0,$$

$$= -\frac{4}{15} \qquad \text{für } \tau = 2,$$

[1] C. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials, S. 341, 1887.

und alle anderen Terme in dem Integral gleich Null werden, so daß

$$\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\,d\varrho_2 \int_{-1}^{+1} \frac{\varrho_2^2-\mu_2^2}{R_{12}}\,d\mu_2$$

$$= \frac{2}{c_0\varrho}\left[\int_1^{\varrho_1} e^{-\varrho\varrho_2}\,d\varrho_2\left\{\left(\varrho_2^2-\frac{1}{3}\right)Q_0(\varrho_1)-\frac{2}{3}P_2(\varrho_2)\,Q_2(\varrho_1)\,P_2(\mu_1)\right\}\right.$$

$$\left.+\int_{\varrho_1}^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\,d\varrho_2\left\{\left(\varrho_2^2-\frac{1}{3}\right)Q_0(\varrho_2)-\frac{2}{3}P_2(\varrho_1)\,Q_2(\varrho_2)\,P_2(\mu_1)\right\}\right].$$

Nach der Definition der Kugelfunktion zweiter Art $Q_\tau(\mu)$

$$Q_\tau(\mu) = R_\tau(\mu) + P_\tau(\mu)\log\frac{\mu+1}{\mu-1},$$

wo

$$R_\tau(\mu) = -\int_{-1}^{+1}\frac{P_\tau(\mu)-P_\tau(y)}{\mu-y}\,dy,$$

findet man leicht

$$Q_0(\mu) = \log\frac{\mu+1}{\mu-1}, \qquad P_0(\mu) = 1,$$

$$Q_2(\mu) = -3\mu + P_2(\mu)\log\frac{\mu+1}{\mu-1}, \qquad P_2(\mu) = \frac{3\mu^2-1}{2}.$$

Damit erhalten wir

$$I = \frac{e^2\varrho^5}{8a_0}\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\,d\varrho_1\int_{-1}^{+1}(\varrho_1^2-\mu_1^2)\,d\mu_1\left[\left\{\log\frac{\varrho_1+1}{\varrho_1-1}\right.\right.$$

$$\left.-\frac{3\mu_1^2-1}{2}\left(-3\varrho_1+\frac{3\varrho_1^2-1}{2}\log\frac{\varrho_1+1}{\varrho_1-1}\right)\right\}\int_1^{\varrho_1} e^{-\varrho\varrho_2}\left(\varrho_2^2-\frac{1}{3}\right)d\varrho_2$$

$$+\int_{\varrho_1}^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\left(\varrho_2^2-\frac{1}{3}\right)\log\frac{\varrho_2+1}{\varrho_2-1}\,d\varrho_2$$

$$\left.-\frac{3\mu_1^2-1}{2}\left(\varrho_1^2-\frac{1}{3}\right)\int_{\varrho_1}^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\left(-3\varrho_2+\frac{3\varrho_2^2-1}{2}\log\frac{\varrho_2+1}{\varrho_2-1}\right)d\varrho_2\right],$$

also mit Hilfe von

$$\int_{-1}^{+1} (\varrho_1^2 - \mu_1^2)\, d\mu_1 = 2\left(\varrho_1^2 - \frac{1}{3}\right),$$

$$\int_{-1}^{+1} (\varrho_1^2 - \mu_1^2)\, \frac{3\mu_1 - 1}{2}\, d\mu_1 = -\frac{4}{15},$$

wird das Integral

$$I = \frac{e^2 \varrho^5}{10\, a_0}\left[-\int_1^\infty \varrho_1 e^{-\varrho\varrho_1} d\varrho_1 \int_1^{\varrho_1} e^{-\varrho\varrho_2}\left(\varrho_2^2 - \frac{1}{3}\right) d\varrho_2\right.$$

$$- \int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\varrho_1 \int_{\varrho_1}^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\varrho_2 d\varrho_2$$

$$+ 3\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2 - \frac{1}{3}\right) d\varrho_1 \left\{\log\frac{\varrho_1 + 1}{\varrho_1 - 1}\int_1^{\varrho_1} e^{-\varrho\varrho_2}\left(\varrho_2^2 - \frac{1}{3}\right) d\varrho_2\right.$$

$$\left.\left. + \int_{\varrho_1}^\infty e^{-\varrho\varrho_2}\left(\varrho_2^2 - \frac{1}{3}\right)\log\frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1}\, d\varrho_2\right\}\right].$$

Nach elementarer Integration bekommen wir

$$I = \frac{e^2}{5\, a_0}\left[-\sqrt{S}\,(\varrho + 1)\, e^{-\varrho} - \frac{3\, e^{-2\varrho}}{8}\left(1 + 2\varrho + \frac{16}{9}\varrho^2\right)\right.$$

$$+ 3\varrho^2\sqrt{S}\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2 - \frac{1}{3}\right)\left\{\log\frac{\varrho_1 + 1}{\varrho_1 - 1} + Ei\left(-\varrho\,(\varrho_1 - 1)\right)\right\} d\varrho_1$$

$$\left. - 3\varrho^2\sqrt{S'}\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2 - \frac{1}{3}\right) Ei\left(-\varrho\,(\varrho_1 + 1)\right) d\varrho_1\right],$$

wo

$$S' = \left(1 - \varrho + \frac{1}{3}\varrho^2\right)^2 e^{2\varrho}$$

und $E_i(x)$ den Integrallogarithmus bedeutet. Durch partielle Integration findet man

$$\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2-\frac{1}{3}\right)\log(\varrho_1+1)\,d\varrho_1$$
$$=\frac{1}{\varrho^3}\left\{2(\log 2)\sqrt{S}+3e^{-\varrho}-2\sqrt{S'}\;E_i(-2\varrho)\right\},$$

$$\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2-\frac{1}{3}\right)E_i\big(-\varrho(\varrho_1+1)\big)\,d\varrho_1$$
$$=\frac{1}{\varrho^3}\left\{2\sqrt{S}\,E_i(-2\varrho)+\frac{5}{4}e^{-3\varrho}-2\sqrt{S'}(-4\varrho)\right\},$$

$$\int_1^\infty e^{-\varrho\varrho_1}\left(\varrho_1^2-\frac{1}{3}\right)\{E_i\big(-\varrho(\varrho_1-1)\big)-\log(\varrho_1-1)\}\,d\varrho_1$$
$$=\frac{1}{\varrho^3}\left\{2\sqrt{S}\,(C+\log\varrho-\log 2)-\left(\frac{7}{4}+\varrho\right)e^{-\varrho}\right\},$$

wegen der Entwicklung des Integrallogarithmus

$$E_i(-x)=C+\frac{1}{4}\log x^4-x+\frac{1}{2}\frac{x^2}{2!}-\frac{1}{3}\frac{x^3}{3!}+\cdots \qquad x\leq 17,$$
$$=\frac{e^{-x}}{-x}\left(1-\frac{1!}{x}+\frac{2!}{x^2}-\frac{3!}{x^3}+\cdots\right) \qquad x>17,$$

wo C die Eulersche Konstante 0,57722 bedeutet. Also wird das Integral schließlich

$$I=\frac{e^2}{5a_0}\left[-e^{-2\varrho}\left(-\frac{25}{8}+\frac{23}{4}\varrho+3\varrho^2+\frac{1}{3}\varrho^3\right)\right.$$
$$\left.+\frac{6}{\varrho}\{S(C+\log\varrho)+S'E_i(-4\varrho)-2\sqrt{SS'}\;E_i(-2\varrho)\}\right].$$

Führen wir I in (8) ein, dann erhalten wir

$$E_2=\frac{e^2}{a_0}\left[\frac{S}{\varrho}-e^{-2\varrho}\left(\frac{11}{8}+\frac{103}{20}\varrho+\frac{49}{15}\varrho^2+\frac{11}{15}\varrho^3\right)\right.$$
$$\left.+\frac{6}{5\varrho}\{S(C+\log\varrho)+S'E_i(-4\varrho)-2\sqrt{SS'}\;E_i(-2\varrho)\}\right], \qquad (9)$$

wo

$$S=\left(1+\varrho+\frac{1}{3}\varrho^2\right)^2e^{-2\varrho},$$
$$S'=\left(1-\varrho+\frac{1}{3}\varrho^2\right)^2e^{2\varrho}.$$

Jetzt läßt sich die potentielle Energie $V_{1.1}$ des Systems mit zwei Wasserstoffatomen im Grundzustande in folgenden Formen schreiben aus (2), (3), (7) und (9):

$$V^{(s)}_{1.1} = \frac{E_1 + E_2}{1 + S}$$
$$= \frac{e^2}{a_0(1+S)}\left[\frac{e^{-2\varrho} + S}{\varrho} - e^{-2\varrho}\left(\frac{3}{4} + \frac{59}{10}\varrho + \frac{103}{30}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3\right)\right.$$
$$\left. + \frac{6}{5\varrho}\{S(C + \log\varrho) + S' E_i(-4\varrho) - 2\sqrt{SS'}E_i(-2\varrho)\}\right], \quad (10\,\mathrm{s})$$

$$V^{(a)}_{1.1} = \frac{E_1 - E_2}{1 - S}$$
$$= \frac{e^2}{a_0(1-S)}\left[\frac{e^{-2\varrho} - S}{\varrho} + e^{-2\varrho}\left(2 + \frac{22}{5}\varrho + \frac{31}{10}\varrho^2 + \frac{11}{15}\varrho^3\right)\right.$$
$$\left. - \frac{6}{5\varrho}\{S(C + \log\varrho) + S' E_i(-4\varrho) - 2\sqrt{SS'}E_i(-2\varrho)\}\right] \quad (10\,\mathrm{a})$$

(vgl. Fig. 2).

Wie Heitler und London bemerkten, entspricht die antisymmetrische Lösung mit der Wechselwirkungsenergie E_a der van der Waalsschen Abstoßung (elastische Reflexion) der beiden Wasserstoffatome, während die symmetrische E_s ein Minimum bei etwa $\varrho = 1{,}5$ hat; also können sich die beiden Wasserstoffatome zu einem homöopolaren Molekül zusammenschließen. Dadurch kann man alle Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls auswerten.

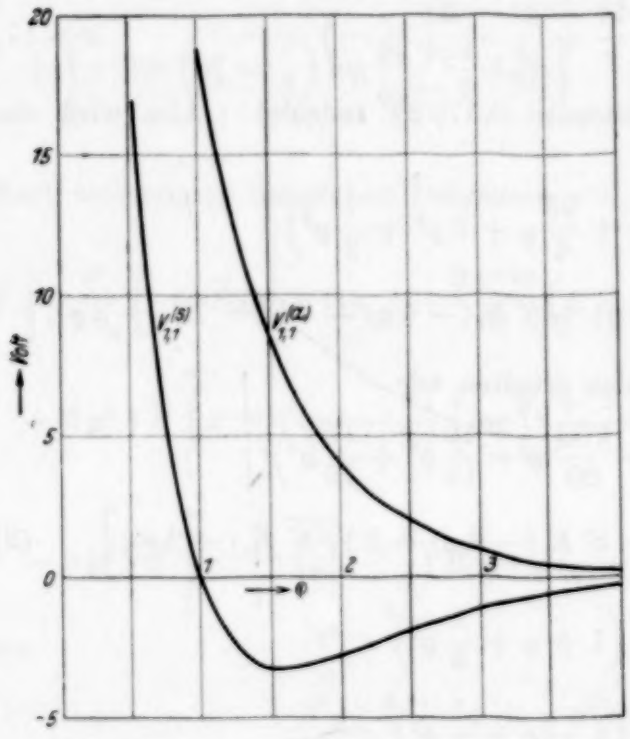


Fig. 2.

Die Bedingung

$$\frac{dV^{(s)}}{dr} = 0$$

gibt den Abstand r_0 zwischen den beiden

Kernen, der der stabilen Gleichgewichtslage des Systems entspricht[1]; die Dissoziationsarbeit D, das Trägheitsmoment A und die Eigenschwingung ν_0 lassen sich bestimmen durch

$$D = -V^{(a)}_{r=r_0},$$

$$A = \frac{M_H}{2} r_0^2,$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\left(\frac{d^2V^{(a)}}{dr^2}\right)_{r=r_0}}{M_H}},$$

wo $M_H = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g.

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich der berechneten Werte mit denen der Erfahrung:

	r_0 (10^{-8} cm)	D (Volt)	A (10^{-41} g . cm^2)	ν_0 (10^3 cm^{-1})
Berechnet	0,80	3,2	5,2	4,8
Beobachtet	0,75	4,4	4,7[2]	4,4

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Wir wollen jetzt die abgeleitete potentielle Energie in dem Grenzfalle $\varrho \to 0$ untersuchen. Nach der Entwicklungsformel des Integrallogarithmus:

$$Ei(-x) = C + \frac{1}{4}\log x^4 - x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \cdots \qquad x \leq 17,$$

gilt

$$\begin{aligned}
&\frac{6}{5\varrho}\{S(C+\log\varrho) + S'\,Ei(-4\varrho) - 2\sqrt{SS'}\,Ei(-2\varrho)\} \\
&= \frac{6}{5\varrho}\{C + \log\varrho - 4\varrho^2(C+\log\varrho)\ldots \\
&\qquad C + \log 4\varrho - 4\varrho - 4\varrho^2(C+\log 4\varrho)\ldots \\
&\qquad -2\left(C + \log 2\varrho - 2\varrho - \varrho^2(C+\log 2\varrho)\ldots\right)\} \\
&= \frac{6}{5\varrho}\{2\varrho^2 - \frac{8}{3}\varrho^3\ldots\}.
\end{aligned}$$

---

[1] Der strenge Beweis hierfür wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Born und Oppenheimer gegeben werden.

[2] T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927; D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 483, 1927.

$\varrho \to 0$ gibt also aus (10s):

$$V^{(s)} \to \frac{e^2}{a_0 2}\left[\frac{2-2\varrho\ldots}{\varrho} - (1-2\varrho\ldots)\left(\frac{3}{4}+\frac{59}{10}\varrho\ldots\right)\right]$$
$$= \frac{e^2}{a_0}\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{11}{8}\ldots\right):$$

das entspricht der Gesamtenergie des gestörten Systems mit zwei adiabatisch zusammengeführten Wasserstoffatomen, also der Ionisierungsspannung des He-Atoms. Ferner:

$$\frac{e^2}{a_0}\frac{1}{\varrho} \to Rh, \qquad \frac{e^2}{a_0} = 2Rh:$$

mithin folgt die Gesamtenergie in dem Grenzfalle:

$$W = Rh - 2Rh\,\frac{11}{8} = -23{,}7 \text{ Volt},$$

während die beobachtete Ionisierungsspannung des He-Atoms 24,6 Volt ist.

Diese Übereinstimmung ist auch befriedigend, obgleich die Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen in diesem Grenzfalle sehr groß wird.

Schließlich möchte ich Herrn Prof. M. Born bestens danken für die Möglichkeit, die genannte Arbeit von Heitler und London schon vor dem Erscheinen kennenzulernen.

Über die quantenmechanische Behandlung der Stoßvorgänge zwischen zwei Atomen will ich in einer folgenden Arbeit berichten.

Göttingen, August 1927.

Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate.

Von **Clemens Schaefer, Frank Matossi** und **Florenz Dane.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1927.)

In einer Arbeit über das Absorptionsspektrum der Carbonate führten Schaefer, Bormuth und Matossi[1] aus (im Anschluß an die Theorie von Brester[2] über den Zusammenhang zwischen Eigenfrequenzen und Kristallsymmetrie), wie sich aus dem Spektrum Schlüsse ziehen lassen auf die Struktur der CO_3-Gruppe. Die experimentelle Grundlage dieser Schlüsse war die Verdoppelung des Reflexionsmaximums des Kalkspats bei 7 μ und die entsprechende Aufspaltung der Durchlässigkeitsminima von sechs Carbonaten bei 3,5 μ, der Oktave von 7 μ, und bei einigen weiteren Kombinationsschwingungen. Um das experimentelle Material zu vervollständigen, untersuchten wir das Reflexionsvermögen einiger Carbonate bei 7 μ so genau als möglich.

§ 1. Versuchsanordnung. Der Strahlengang war der für Reflexionsmessungen übliche[3]. Sämtliche Messungen wurden in parallelem Lichte ausgeführt. Zur spektralen Zerlegung diente ein Flußspatprisma (brechender Winkel 60°). Als Klappschirm wurde eine 1 mm dicke Glasplatte benutzt. Die verwendete Spaltbreite betrug in spektralem Maß 0,03 μ. Der Einfallswinkel der am Kristall reflektierten Strahlen betrug etwa 10°.

Eine besondere Schwierigkeit bereitete die Reflexionseinrichtung, die den Zweck hatte, abwechselnd den Kristall und den zum Vergleich dienenden Stahlspiegel genau an dieselbe Stelle in den Strahlengang einzuschalten. Ein genaues Arbeiten der Einrichtung ist aus folgendem Grunde wichtig. Bei 7 μ besitzt der Wasserdampf eine Absorptionsbande, die aus einzelnen Linien besteht, die von E. v. Bahr[4] näher untersucht sind. Sie hat nur dann keinen Einfluß auf unsere Messungen, wenn bei dem Vergleich zwischen der am Kristall und der am Stahlspiegel reflektierten Energie Werte verglichen werden, die zur gleichen Wellenlänge gehören. Schon eine geringe Abweichung im Strahlengang ruft aber durch die sphärischen Abbildungsfehler der Spiegel eine Änderung der wirksamen Wellenlänge hervor, die, so klein sie ist, wegen der

---

[1] Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.
[2] C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht 1923.
[3] Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.
[4] E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 741, 1913.

starken Selektivität der Wasserdampfbande erhebliche Intensitätsverschiebungen verursacht; dadurch ist es möglich, daß sich das Wasserdampfspektrum in den Werten für das Reflexionsvermögen als scheinbare Feinstruktur widerspiegelt. Diese Feinstruktur ist, da sie durch einen einseitig wirkenden Fehler hervorgerufen ist, mit derselben Apparatur gut reproduzierbar. Sie verschwindet aber bei einwandfreier Reflexionseinrichtung.

Die für die Messung an Kalkspat benutzte Einrichtung ist in der Dissertation des einen von uns[1] ausführlich beschrieben. Für die übrigen Messungen, die wegen der schlechteren Qualität der Kristalle eine noch größere Genauigkeit verlangten, wurde folgende Anordnung benutzt: Die reflektierenden Platten wurden an einer mit zwei kreisförmigen Blendenöffnungen versehenen vertikalen Scheibe befestigt, die um eine horizontale Achse drehbar war. Am anderen Ende der Achse befand sich eine Scheibe, die an einer festen Marke vorbeilief und zwei scharf eingeritzte Marken trug, die die Einstellung bestimmten. Mit der Lupe konnte man also genau einstellen, ohne Erschütterungen zu verursachen. Die Messungen an Kalkspat wurden übrigens mit sämtlichen Anordnungen nachgeprüft und innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. Jede Kurve wurde öfters gemessen, gewöhnlich drei- bis fünfmal, Kalkspat zehnmal.

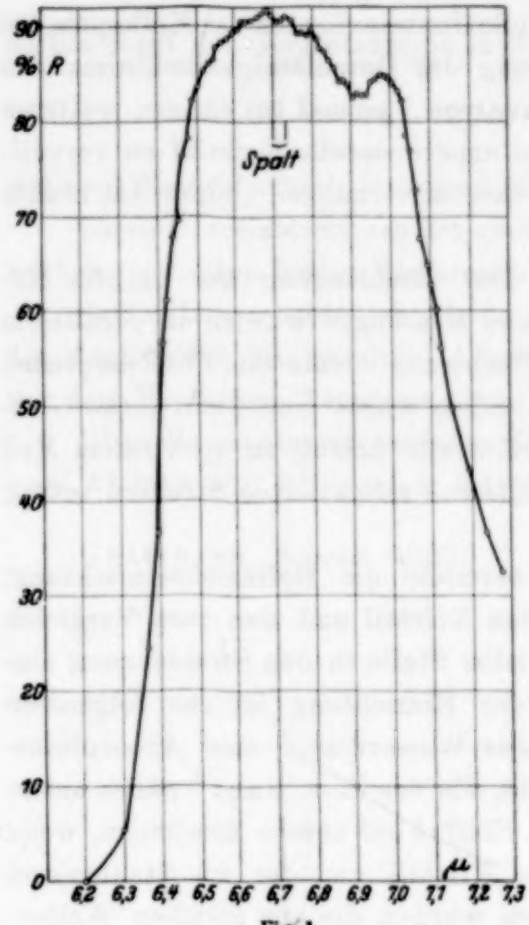


Fig. 1.

Wir sind deshalb auf die Apparatur genauer eingegangen, weil die Messungen von Coblentz[2] im Gegensatz zu den unserigen eine Struktur der Reflexionsmaxima aufweisen, die wir nach unseren Erfahrungen den

[1] F. Matossi, Diss. Marburg 1926.
[2] W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, part V, 1908.

Störungen durch den Wasserdampf zuschreiben müssen, insbesondere das öfters auftretende Teilmaximum bei 6,5 μ. Außerdem benutzt Coblentz Spaltungsflächen, was die Intensitätsverhältnisse fälscht (vgl. die nachstehende Arbeit).

§ 2. Versuchsergebnisse. Die Resultate der Messungen zeigt Fig. 1, in der die Werte des Reflexionsvermögens in Prozenten der freien Strahlung eingetragen sind.

a) Kalkspat senkrecht zur optischen Achse. Wir erhielten eine deutliche Aufspaltung in zwei Maxima bei

$$6{,}685 \pm 0{,}005\,\mu$$

und

$$6{,}975 \pm 0{,}005\,\mu$$ [1].

Coblentz gibt drei Maxima an bei 6,5 μ, 6,6 μ und 7,0 μ [2].

b) Magnesit und Eisenspat parallel zur optischen Achse, unter 45° gegen die Einfallsebene geneigt. Beide Kurven zeigen im Maximum einen fast horizontalen Verlauf und eine große Breite, obwohl in Absorption eine Aufspaltung in zwei Teilmaxima gemessen wurde. Die beiden Teilmaxima scheinen hier (in Reflexion) eine größere Breite zu besitzen als bei Kalkspat, und sich deshalb zu der beobachteten strukturlosen Kurve zu überlagern. Coblentz gibt an für Magnesit drei Maxima bei 6,42 μ, 6,65 μ und 6,9 μ; für Eisenspat zwei Maxima

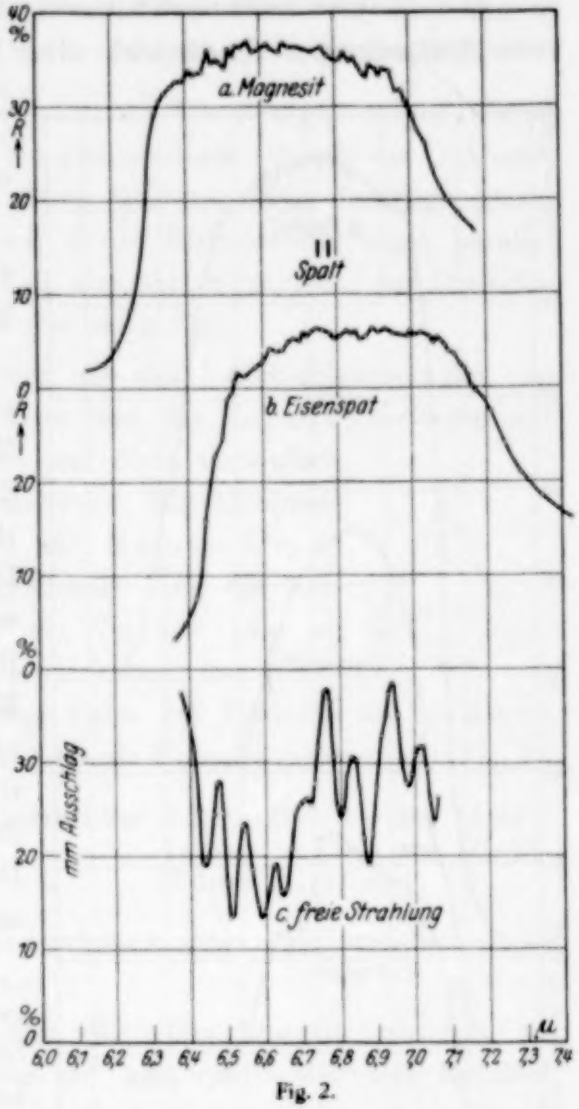


Fig. 2.

[1] Übereinstimmend mit der Messung von Schaefer und Schubert l. c.

[2] Auch E. K. Plyler (Phys. Rev. **29**, 923, 1927; kurzer Sitzungsbericht) findet drei Maxima bei 6,36 μ, 6,54 μ und 6,62 μ, deren Auftreten er den Isotopen von Ca zuschreibt, was kaum zutreffen wird, da wir es hier mit den inneren Schwingungen des CO_3-Ions zu tun haben.

bei 6,6 μ und 7,1 μ. Von diesen allen war trotz mehrfacher Messung nichts zu finden.

c) Dolomit senkrecht zur optischen Achse. Auch hier ist keine Aufspaltung zu beobachten. Das Maximum unserer Kurve liegt bei 6,775 $\pm$ 0,005 μ. Nach Coblentz hat Dolomit zwei Maxima bei 6,58 μ und 6,95 μ.

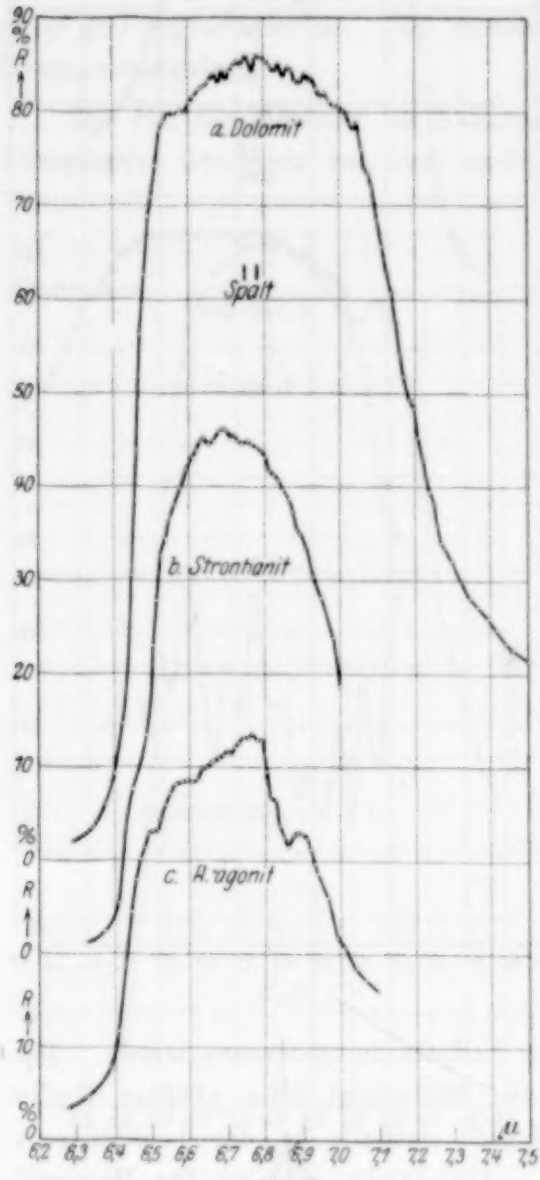


Fig. 3.

d) Strontianit, zweiachsig, derb. Maximum bei 6,69 $\pm$ 0,005 μ.

e) Aragonit senkrecht zur zweiten Mittellinie (erste Mittellinie unter 45° gegen die Einfallsebene geneigt). Hier ist nach Nyswander[1] ein Doppelmaximum nicht zu erwarten. Demgemäß zeigt das Reflexionsvermögen ein scharfes Maximum bei 6,77 μ. Die Genauigkeit dieser Messung ist geringer als die der vorhergehenden, da die Intensität zu gering war. Deshalb halten wir das Nebenmaximum nicht für reell.

Außer bei Kalkspat, Aragonit[1] und Cerussit[2] hat sich also bei keinem der untersuchten Carbonate die Verdoppelung des Reflexionsmaximums bei 7 μ nachweisen lassen. In Anbetracht dessen aber, daß in Absorption die Verdoppelung bei allen untersuchten Carbonaten zweifelsfrei auftritt, glauben wir, daß das hier erhaltene Ergebnis nur durch die Breite der Teilmaxima vorgetäuscht wird. Bei 14 μ ist von Schaefer

[1] R. E. Nyswander, Phys. Rev. **28**, 291, 1909; vgl. auch Schaefer und Schubert l. c., S. 331.

[2] Cl. Schaefer und M. Schubert l. c., S. 332.

und Schubert eine Verdoppelung auch nur für Kalkspat und Cerussit festgestellt worden (l. c., S. 310 f.).

In Fig. 2 ist auch die Kurve für die freie Strahlung eingetragen, die deutlich die Feinstruktur der Wasserdampfbande erkennen läßt.

§ 3. Die Struktur der Carbonate. Die Röntgenanalyse lieferte für die Struktur der CO_3-Gruppe ein gleichseitiges Dreieck der O-Atome, in dessen Schwerpunkt sich das C-Atom befindet. Eine derartige Atomgruppe besitzt nach Brester[1] zwei aktive Eigenschwingungen parallel zur Dreiecksebene (bei 7 μ und 14 μ), eine aktive senkrecht zur Dreiecksebene (bei 11 μ) und eine inaktive (bei etwa 9 μ).

Diese Angaben stimmen überein mit den Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert l. c., wenn man die Eigenschwingungen mit den Reflexionsmaximis identifiziert und diese als einfach betrachtet. Die Existenz der inaktiven Eigenfrequenz wurde von Schaefer, Bormuth und Matossi l. c. in Kombinationsschwingungen nachgewiesen. Um die Verdoppelung der Eigenschwingung bei 7 μ und 14 μ zu deuten, betrachtet Brester Verzerrungen der CO_3-Gruppe, etwa eine gleichschenkelige Form des Dreiecks der O-Atome. Eine solche Anordnung besitzt nun folgende Eigenfrequenzen (vgl. Fig. 2):

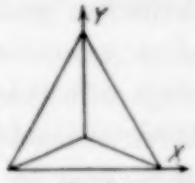


Fig. 4.

Zwei	Eigenfrequenzen	mit	Moment	parallel	zur	X-Achse (bei 7 μ und 14 μ)
Zwei	„	„	„	„	„	Y-Achse („ 7′ μ und 14′ μ)[2]
Eine	„	„	„	„	„	Z-Achse („ 11 μ)

Die inaktive Schwingung wird schwach aktiv; wir brauchen sie im folgenden nicht zu berücksichtigen.

Bei 7 μ und 14 μ tritt also dann eine Aufspaltung in zwei nahe zusammenliegende Eigenschwingungen auf, also das beobachtete Resultat. Andere Verzerrungen führen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung zu demselben Ergebnis.

Bisher haben wir nur eine CO_3-Gruppe betrachtet. Wir können aber nur die makroskopische Wirkung vieler Atomgruppen beobachten. Je nach der gegenseitigen Anordnung der CO_3-Gruppen erhalten wir demnach verschiedene Resultate.

---

[1] C. J. Brester, Diss. Utrecht. S. 115 und ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924; H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.

[2] Die Zahlen sind symbolisch zu verstehen: 7 und 7′ bedeuten zwei Zahlen in der Nähe von 7.

Sind die CO_3-Gruppen alle gleichsinnig in parallelen Ebenen gelagert, so daß die Höhen aller Dreiecke einander parallel sind, so tritt bei Beobachtung in polarisiertem Lichte folgender Fall ein:

Elektrischer Vektor parallel	X-Achse:	Reflexionsmaximum bei	7 μ	und	14 μ
„ „ „	Y-Achse:	„	„ 7′ μ	„	14′ μ
„ „ „	Z-Achse:	„	„ 11		

Dies ist von Schaefer und Schubert und von Nyswander l. c. bei zweiachsigen Carbonaten beobachtet worden, denen wir somit die beschriebene Struktur zuordnen. Auf dieselbe Anordnung wird von ganz anderem Gesichtspunkt aus Huggins[1] geführt.

Um die Struktur der einachsigen Carbonate zu erklären, lag folgender Versuch nahe: Das Reflexionsvermögen einer senkrecht zur Achse geschnittenen Platte wurde in polarisiertem Lichte unter verschiedenen Azimuten gemessen. Das Ergebnis war, daß das Reflexionsvermögen bei allen Azimuten das gleiche war, was zwar zu erwarten war, aber keineswegs selbstverständlich ist, da sich eine Abweichung von der (im Sichtbaren beobachteten) Einachsigkeit ja nur in der Nähe der Eigenschwingung bemerkbar zu machen braucht, da hier die Abweichung der CO_3-Gruppe von der gleichseitigen Anordnung besonders großen Einfluß hat. Das Ergebnis zeigt, daß die Höhen der CO_3-Dreiecke entweder völlig regellos verteilt sind, oder derart, daß sie Winkel von 30° bzw. 60° miteinander bilden. Die Dreiecke sind auch hier in parallelen Ebenen angeordnet.

Die Symmetrie um die optische Achse bleibt im Mittel erhalten. Die Carbonate des hexagonalen Systems sind also nach unserer Auffassung nur im makroskopischen Sinne einachsig, da die niedrigere Symmetrie der CO_3-Gruppe im Mittel durch die beschriebene Anordnung nicht zur Wahrnehmung kommt.

Die Messungen von Schaefer und Schubert an einem regulären Carbonat (l. c., S. 308), Northupit, zeigen, daß hier alle drei Eigenfrequenzen auftreten. Eine Aufspaltung der Maxima ist in Reflexion nicht beobachtet worden; das Absorptionsspektrum des Northupits ist noch nicht gemessen worden. Zur Deutung der Beobachtungen nehmen wir an, daß bei den regulären Carbonaten die CO_3-Gruppen nicht mehr in parallelen Ebenen angeordnet sind; man sieht ohne weiteres ein, daß dann immer alle drei Eigenfrequenzen auftreten, unabhängig von der kristallographischen Orientierung der reflektierenden Fläche und der Polarisation des Lichtes.

[1] M. L. Huggins, Phys. Rev. **19**, 346, 1921.

§ 4. Die Struktur der Nitrate. Die Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert[1] an Nitraten im polarisierten Lichte zeigten, daß sich diese ganz anders verhalten als die Carbonate. Jede der Eigenfrequenzen bei $7\,\mu$, $12\,\mu$ und $15\,\mu$ spaltet sich in je drei (zweiachsige Nitrate) bzw. zwei (einachsige Nitrate) Komponenten auf, die zu je einer der Polarisationsrichtungen gehören. Wir wollen zeigen, daß sich diese Beobachtungen deuten lassen, wenn man annimmt, daß die NO_3-Gruppe eine pyramidenförmige Struktur besitzt, so daß das N-Atom die Spitze, die drei O-Atome das Basisdreieck bilden. Wir nehmen das letztere gleichseitig an, da die Versuche vorläufig keine weitergehenden Aussagen nötig machen.

Die pyramidenförmige NO_3-Gruppe besitzt, wieder abgesehen von einer wenig aktiven Schwingung, drei Eigenfrequenzen, und zwar zwei mit Moment parallel zur Dreiecksebene ($7\,\mu$, $15\,\mu$), eine mit Moment parallel zur Höhe der Pyramide ($12\,\mu$).

Wie bei den regulären Carbonaten nehmen wir auch bei den regulären Nitraten eine Struktur an, bei der die O-Dreiecke nicht in parallelen Ebenen angeordnet sind. Aus dieser Struktur folgt wie bei den regulären Carbonaten die Existenz von drei Reflexionsmaximis bei $7\,\mu$, $12\,\mu$ und $15\,\mu$.

Erteilen wir der NO_3-Pyramide eine Verzerrung durch Veränderung ihrer Höhe, dann erhalten wir drei Eigenfrequenzen bei $7'\,\mu$, $12'\,\mu$ und $15'\,\mu$, mit derselben Zuordnung zu den Schwingungsrichtungen wie oben. Wir nehmen nun an, daß die nichtparallele Lagerung der NO_3-Gruppen auch bei den ein- und zweiachsigen Nitraten auftritt, doch seien überdies die NO_3-Gruppen in der eben genannten Weise verzerrt. Macht man noch die naheliegende Annahme, daß die Größe der Verzerrung abhängig ist von der Richtung, so daß bei einachsigen Kristallen die NO_3-Gruppen, deren Höhen parallel zur Achse[2] liegen, anders verzerrt werden als die, deren Höhen senkrecht zur Achse[3] liegen, dann treten folgende Reflexionsmaxima auf:

Elektrischer Vektor senkrecht zur Achse	$7'\,\mu$, $12''\,\mu$, $15'\,\mu$
Elektrischer Vektor parallel zur Achse	$7''\,\mu$, $12'\,\mu$, $15''\,\mu$

was mit der Beobachtung übereinstimmt, wobei zu bemerken ist, daß wegen der geringen Intensität nur bei $7\,\mu$ und bei $12\,\mu$ gemessen wurde.

---

[1] Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577, 1918.

[2] Eigenfrequenzen bei $7'\,\mu$, $12'\,\mu$, $15'\,\mu$.

[3] Eigenfrequenzen bei $7''\,\mu$, $12''\,\mu$, $15''\,\mu$.

Abgesehen von der Lagerung der NO_3-Gruppen scheint die Kristallstruktur der Nitrate jener der Carbonate analog, was nicht nur aus den Untersuchungen mit Röntgenstrahlen[1] folgt, sondern auch aus den Messungen von Liebisch und Rubens[2] im ferneren Ultrarot. Die langwelligen Spektra von Kalkspat und Natronsalpeter weisen nämlich große Ähnlichkeit auf.

Bei den zweiachsigen Nitraten ist die Größe der Verzerrung in drei Richtungen verschieden. Nach dem bisher Gesagten dürfte die folgende Tabelle ohne weiteres verständlich sein:

Höhe der Pyramide parallel	erster	Mittellinie, Eigenfrequenzen:	7′ μ, 12′ μ, 15′ μ
„ „ „ „	zweiter	„ „	7″ μ, 12″ μ, 15″ μ
„ „ „ „	optischer	Normale, „	7‴ μ, 12‴ μ, 15‴ μ

Im polarisierten Lichte treten folgende Maxima auf:

Elektrischer Vektor parallel	erster	Mittellinie:	7″ μ, 7‴ μ, 12′ μ, 15″ μ, 15‴ μ
„ „ „	zweiter	„	7′ μ, 7‴ μ, 12″ μ, 15′ μ, 15‴ μ
„ „ „	optischer	Normale:	7′ μ, 7″ μ, 12‴ μ, 15′ μ, 15″ μ

Beobachtet ist nur das Verhalten des Reflexionsmaximums bei 7 μ. Die Beobachtungen zeigen zwar, daß den drei ausgezeichneten Schwingungsrichtungen drei verschiedene Reflexionsmaxima entsprechen, doch ist die Verdoppelung jedes Einzelmaximums nicht beobachtet worden, wozu auch erst genauere Messungen erforderlich wären.

Die Pyramidenform der NO_3-Gruppe ist für reguläre Kristalle von Vegard[3] auf Grund der Röntgenanalyse gefordert worden. Die von Vegard gegebene Struktur entspricht im wesentlichen den hier auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen.

Wir erwähnen noch, daß Brester[4] auch das Spektrum der Sulfate auf Grund von Verzerrungen der SO_4-Gruppe gedeutet hat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung von Apparaten zu Dank verpflichtet. Dem Universitätsbund Marburg danken wir für wertvolle Unterstützung.

Breslau, Gießen und Marburg, August 1927.

---

[1] Vgl. z. B. Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 347 u. f.

[2] Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198 und 876. Es ist auffällig, daß der zweiachsige Cerussit ($PbCO_3$) und das reguläre Bleinitrat sehr ähnliche Spektra zeigen.

[3] L. Vegard, ZS. f. Phys. **9**, 395, 1922.

[4] C. J. Brester, Diss. Utrecht 1923, S. 122 ff.

Reflexion, Dispersion und Absorption von Kalkspat im Absorptionsgebiet bei 7 μ.

Von **Frank Matossi** und **Florenz Dane.**

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1927.)

Das Reflexionsvermögen von Kalkspat wird bei 7 μ an kristallographisch verschieden orientierten Flächen gemessen. Aus den Messungen wird mittels der Drudeschen Theorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen die Dispersion und Absorption innerhalb der Eigenschwingung berechnet.

Das Reflexionsmaximum des Kalkspats bei 7 μ gehört dem ordentlichen Strahle an, während das Reflexionsvermögen des außerordentlichen Strahles nahezu konstant und sehr gering ist (etwa 4 %). J. Koch[1] hat beobachtet, daß das Reflexionsvermögen einer Kalkspatrhomboederfläche bei 7 μ im polarisierten Licht (elektrischer Vektor parallel optischer Achse) eine andere Intensitätsverteilung zeigt als das einer senkrecht zur Achse geschnittenen Platte, während man erwartete, daß die Intensitätsänderung unabhängig von der Wellenlänge ist. Im Zusammenhang mit den in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen über die Reflexion der Carbonate bei 7 μ machten wir dieselbe Beobachtung und unternahmen daraufhin eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung. Die Beobachtung des Reflexionsvermögen sollte sich nicht auf die Rhomboederfläche beschränken, sondern auch auf andere Flächen ausgedehnt werden[2]. Es zeigte sich, daß sich die Beobachtungen durch die Drudesche Thorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen verstehen lassen und man aus den Beobachtungen die optischen Konstanten des Kalkspats im Absorptionsgebiet bei 7 μ berechnen kann. Die oben erwähnte Erwartung ist nur dann gerechtfertigt, wenn keine oder nahezu keine Dispersion vorhanden ist, was aber hier, an einer Stelle anomaler Dispersion keinesfalls zutreffend ist.

Obwohl die Messungen noch verbesserungsbedürftig sind, haben wir uns doch zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse entschlossen, da wir aus äußeren Gründen die Versuche nicht fortsetzen können.

§ 1. Versuchsanordnung und Ergebnisse. Um das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Lage der optischen Achse relativ zur

[1] J. Koch, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **7**, 1912.

[2] Die Messungen sind auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer von dem einen von uns (Dane) im Marburger Institut ausgeführt worden und in dessen Marburger Dissertation ausführlich beschrieben. Wir danken Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer auch an dieser Stelle herzlich für sein freundliches Interesse.

Einfallsebene zu untersuchen, wurde der Kristall mit einer kreisförmigen Blende versehen und auf dem Spindelkasten einer Uhrmacherdrehbank befestigt, so daß er in einer vertikalen Ebene um eine horizontale Achse drehbar war. Es wurde so einjustiert, daß die Drehungsachse durch den Mittelpunkt der Blende ging und daß sich beim Drehen des Kristalls das Bild des Nernstbrenners auf dem Spektrometerspalt nicht bewegte. Durch einen Selenspiegelpolarisator wurde die Strahlung linear polarisiert. Der elektrische Vektor lag bei allen Messungen in der Einfallsebene, und zwar horizontal. Der Einfallswinkel am Kristall betrug etwa 10^0.

Es wurden fünf Kalkspatflächen untersucht. Sie bildeten mit der optischen Achse Winkel von 0, 33, 45, 57 und 70^0. Die 45^0-Fläche war eine Spaltungsrhomboederfläche, die übrigen waren künstlich angeschliffen und auf Hochglanz poliert. In Vorversuchen wurden auch Flächen mit Winkeln von 21^0 (Skalenoeder $\{21\bar{3}1\}$) und 27^0 (Rhomboeder $\{2\bar{2}01\}$) benutzt[1], die sich aber von der 0^0-Fläche nur wenig unterschieden und infolge der geringen Intensität keine zuverlässigen Werte lieferten. Das Reflexionsvermögen senkrecht zur Achse wurde in der vorhergehenden Arbeit bestimmt[2].

Die Messungen verliefen folgendermaßen: Für eine bestimmte Wellenlänge wurden die Ausschläge des Mikroradiometers zunächst bei verschiedenen Azimuten der Kristallplatte gemessen; weiterhin wurde nur in den beiden ausgezeichneten Azimuten, optische Achse in der Einfallsebene bzw. in der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes, beobachtet. Im ersten Falle erhält man ein minimales Reflexionsvermögen r_{min}, im letzteren das maximale Reflexionsvermögen r_{max}. Der Wert des Quotienten $\frac{r_{min}}{r_{max}}$ wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen $6{,}40\,\mu$ und $7{,}10\,\mu$ gemessen (Zerlegung durch ein Flußspatprisma mit einem brechenden Winkel von 60^0). Daraus wurde r_{min} berechnet unter der Annahme, daß r_{max} mit dem Werte für die Platte senkrecht zur Achse übereinstimmt. Das Ergebnis zeigen die ausgezogenen Kurven der Fig. 1 für die verschiedenen Kristallflächen; die Beobachtung von J. Koch wird dadurch bestätigt. Die Intensitätsabnahme ist bei längeren Wellen stärker als dem normalen Falle (90^0) entspricht; dagegen tritt dann keine Änderung der Kurvenform, sondern nur eine proportionale Intensitäts-

[1] Für die Überlassung von Kristallen sind wir Herrn Prof. Weigel, Marburg, zu Dank verpflichtet.

[2] Cl. Schaefer, F. Matossi und F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 493, 1927; vgl. auch F. Matossi, Diss. Marburg, 1926.

änderung auf, wenn das Reflexionsvermögen einer Platte parallel zur Achse in verschiedenen Azimuten in polarisiertem Lichte gemessen wird, eine Tatsache, die ja erst das Recht gibt, r_{90} aus einer Platte parallel zur Achse in natürlichem Lichte zu bestimmen.

Das hier benutzte Verfahren erwies sich im allgemeinen als zuverlässiger zur Bestimmung von r_{min} als die direkte Reflexionsmethode, weil man dadurch von der Güte der reflektierenden Fläche unabhängig wird[1]. Wir haben aber auch die direkte Bestimmung sowohl von r_{min}, als auch von r_{max} ausgeführt (Vergleich mit Silberspiegel, Zerlegung durch Steinsalzprisma, da uns das Flußspatprisma nicht mehr zur Verfügung stand). Die Kurven für r_{min} zeigten den gleichen Charakter wie die mitgeteilten, nur verliefen sie infolge der geringen Dispersion flacher. Die Werte von r_{max} sind in Tabelle 1 zusammengestellt für die Wellenlänge des Maximums der Reflexion. Es zeigt sich ein deutlicher Gang der Werte. Der abnorm niedrige Wert bei der Rhomboederfläche scheint durch die geringere Güte der Fläche veranlaßt. Ob dies auch für die übrigen Flächen zutrifft, oder ob es sich um einen reellen Effekt handelt, müssen wir dahingestellt sein lassen. Nach der Theorie sollte der Wert unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Fläche sein (vgl. § 2).

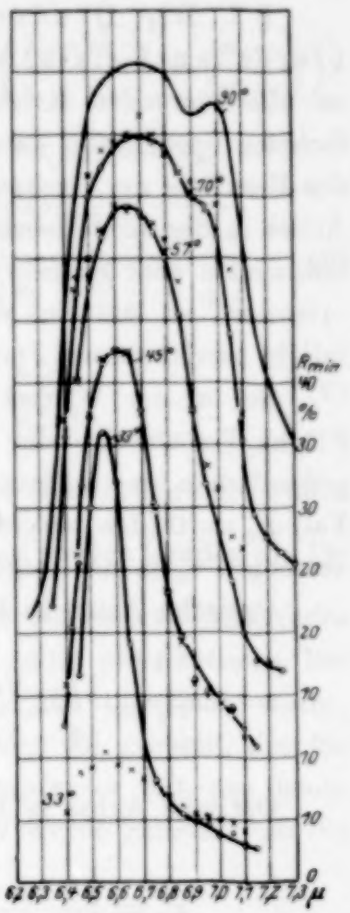


Fig. 1.

Zur Kontrolle wurden die Messungen zum Teil auch mit parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht (elektrischer Vektor senkrecht Einfallsebene) wiederholt und dasselbe Ergebnis erhalten. Die Apparaturpolarisation hatte auf die Versuche keinen Einfluß, falsche Strahlung war in meßbarem Betrag nicht vorhanden.

Es sind außerdem noch Messungen an Rhomboederflächen von Dolomit, Eisenspat und Magnesit ausgeführt worden, die dasselbe Ver-

[1] Doch ist die Messung an der 33°-Fläche unzuverlässig wegen der kleinen Ausschläge.

halten zeigten wie der Kalkspat. Es sei hierfür auf die Danesche Dissertation hingewiesen.

Tabelle 1.

Winkel	0^0	33^0	45^0	57^0	70^0	90^0
Reflexionsvermögen .	89,6	85,0	68,0	81,0	85,3	90,7

§ 2. Die Drudesche Theorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen. P. Drude[1] hat die Theorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen allgemein durchgeführt und auch die einfachsten Spezialfälle berechnet. Wir können uns daher auf die Angabe des Resultats der Rechnung beschränken. Für den Fall, daß die optische Achse in der Einfallsbene liegt ist die Rechnung auch für beliebige Einfallswinkel sehr einfach. Ist aber die optische Achse des Kristalls anders orientiert, so läßt sich das Reflexionsvermögen nur für senkrechten Einfall in geschlossener Form angeben.

Sei u der Winkel zwischen optischer Achse und reflektierender Fläche, $\sqrt{\alpha}$ und $\sqrt{\gamma}$ die komplexen Normalengeschwindigkeiten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl, dann berechnet sich für den Fall $E_p = 0$ (d. h. elektrischer Vektor in der Einfallsebene) das Reflexionsvermögen r_u in der folgenden Weise:

Optische Achse in Einfallsebene:

$$r_u = \left| \frac{1 - \sqrt{m\alpha + n\gamma}}{1 + \sqrt{m\alpha + n\gamma}} \right|^2, \quad m = \sin^2 u, \; n = \cos^2 u. \tag{1}$$

Optische Achse in Polarisationsebene:

$$r'_u = \left| \frac{1 - \sqrt{\alpha}}{1 + \sqrt{\alpha}} \right|^2 = r_{90}, \tag{2}$$

unabhängig von u (vgl. § 1). Für $E_s = 0$ erhält man mutatis mutandis das gleiche Resultat.

Wir setzen $\alpha = a + ia'$ und $|\alpha| = A$, ferner $\gamma = c$, also reell, d. h. wir vernachlässigen die Absorption des außerordentlichen Strahles, was erlaubt ist, da nach unseren Beobachtungen eine 0,1 mm dicke Kalkspatplatte parallel zur Achse etwa 50 % durchläßt, dagegen senkrecht zur Achse keine Durchlässigkeit besitzt.

[1] P. Drude, Wied. Ann. **32**, 584, 1887.

Aus A, a und c berechnen sich dann die optischen Konstanten n_ω, k_ω und n_ε ($k_\varepsilon = 0$) in der folgenden Weise[1]:

$$n_\omega^2 = \frac{A+a}{2A^2}, \qquad n_\varepsilon^2 = \frac{1}{c}, \tag{3}$$

$$k_\omega^2 = \frac{A-a}{A+a}. \tag{4}$$

c wird berechnet aus dem Wert für $r_0 = \left(\frac{1-\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}}\right)^2 = \left(\frac{n_\varepsilon - 1}{n_\varepsilon + 1}\right)^2$.

A und a wurden berechnet aus den Gleichungen für r_{45} und r_{90}:

$$r_{45} = \frac{1+\frac{1}{2}\sqrt{A^2+2ae+c^2} - \sqrt{\sqrt{A^2+2ae+c^2}+a+c}}{1+\frac{1}{2}\sqrt{A^2+2ae+c^2} - \sqrt{\sqrt{A^2+2ae+c^2}+a+c}} \tag{5}$$

$$r_{90} = \frac{1+A-\sqrt{2(A+a)}}{1+A+\sqrt{2(A+a)}} = \frac{(n_\omega-1)^2+n_\omega^2 k_\omega^2}{(n_\omega+1)^2+n_\omega^2 k_\omega^2} \tag{6}$$

Durch Kombination beider Gleichungen, nach Einführung der Größen $\varrho = \frac{1-r}{1+r}$, ergibt sich für A allein eine Gleichung vierten Grades, die für große r_{90} ($r_{90} > 0{,}8$) näherungsweise in zwei Gleichungen zweiten Grades zerfällt, von deren Wurzeln drei negativ, also ohne physikalische Bedeutung sind. Nachdem so Näherungswerte für A und a bestimmt waren, wurde durch Probieren eine Lösung der Gleichung (5) gesucht, die für r_{45} Werte liefert, die innerhalb der Beobachtungsfehler mit den beobachteten Werten übereinstimmten (vgl. Fig. 1). a wurde jedesmal aus (6) für das gewählte A berechnet.

Mit den so berechneten Werten der optischen Konstanten wurden nach der Gleichung (7):

$$r_u = \frac{1+\sqrt{m^2A^2+2mnac+n^2c^2} - \sqrt{2}\sqrt{\sqrt{m^2A^2+2mnac+n^2c^2}+ma+nc}}{1+\sqrt{m^2A^2+2mnac+n^2c^2} - \sqrt{2}\sqrt{\sqrt{m^2A^2+2mnac+n^2c^2}+ma+nc}}$$

die Werte des Reflexionsvermögen für die übrigen Flächen ($u = 33$, 57 und 70°) berechnet.

---

[1] P. Drude, l. c. S. 616 oder E. C. Müller, N. Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. **17**, 215, 1903.

Tabelle 2.

λ in μ	n_ω	k_ω	r_{45} (%)		r_{33} (%)		r_{57} (%)		r_{70} (%)	
			ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
6,40	0,764	2,17	21,3	21,0	10,8	—	35,6	—	43,8	41,0
6,45	0,270	5,55	42,0	41,0	17,4	33,0	59,9	60,1	64,3	64,0
6,50	0,128	10,84	64,5	64,2	18,2	59,0	79,6	75,2	82,8	79,4
6,55	0,0881	15,01	73,4	73,1	20,1	71,8	84,1	83,3	87,1	84,4
6,60	0,0732	17,70	75,0	74,9	18,6	64,0	87,7	86,8	88,4	87,3
6,65	0,0742	20,72	74,7	74,7	17,9	38,0	87,3	88,2	89,9	89,0
6,70	0,0778	19,20	64,6	65,6	16,3	24,9	86,6	87,4	92,5	89,5
6,75	0,0896	17,70	49,7	50,8	15,6	16,2	85,1	84,1	89,5	88,8
6,80	0,1152	15,30	36,6	36,4	13,5	12,7	82,7	79,8	86,2	86,9
6,85	0,1831	10,58	28,4	29,4	12,2	10,8	76,1	71,0	83,7	83,8
6,90	0,3415	6,65	21,7	22,3	10,8	9,6	55,5	55,4	82,3	79,6
6,95	0,345	7,37	19,5	20,4	10,1	8,2	46,7	43,6	77,4	78,4
7,00	0,356	7,59	18,7	19,9	9,9	7,3	43,1	36,0	78,4	73,4
7,05	0,665	4,38	17,7	18,0	9,4	6,5	35,3	28,4	68,3	57,7
7,10	2,90	1,51	13,3	14.5	8,2	5,9	33,4	20,3	44,6	40,7

§ 3. Das Ergebnis der numerischen Rechnung. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der numerischen Rechnung zusammengestellt. Fig. 2 veranschaulicht den Verlauf von n_ω und k_ω als Funktion der Wellenlänge. Der Brechungsindex erreicht ein ausgeprägtes Minimum bei 6,60 μ. Die Werte von n_ω sind außerordentlich niedrig, was aber keine Besonderheit ist, da solch kleine Brechungsindizes bei Metallen oft auftreten. Damit verbunden ist eine sehr starke Extinktion. Der besondere Verlauf der Kurven bei 7 μ ist bedingt durch das zweite Maximum des Reflexionsvermögens bei 6,975 μ. n_ε hat den von der Wellenlänge in diesem Bereich praktisch unabhängigen Wert 1,5, der aus einem Reflexionsvermögen $r_0 = 0{,}04$ resultiert.

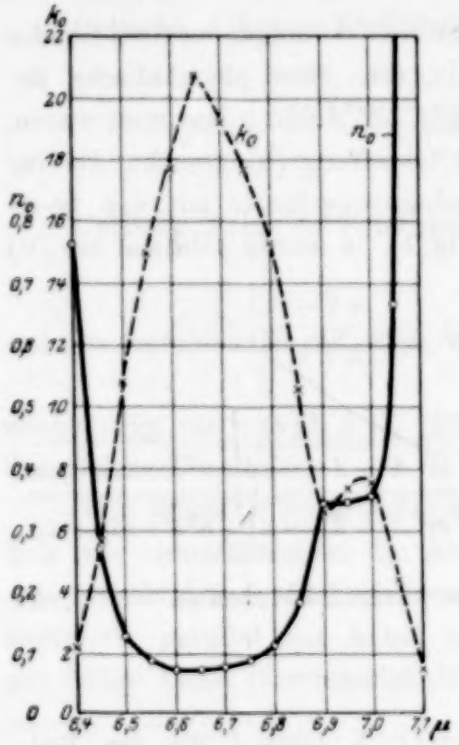


Fig. 2.

In Fig. 1 sind die berechneten Werte durch Kreuze, die beobachteten durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Man bemerkt gute Übereinstimmung bei r_{57} und r_{70}, dagegen

für r_{ss} völlige Unverträglichkeit von Beobachtung und Rechnung. Diese Diskrepanz rührt wohl von der Ungenauigkeit der Messung her, die ja, wie erwähnt, hier besonders groß ist. Immerhin ist die Größe der Abweichung, die weit außerhalb der reinen Beobachtungsfehler liegt, auffällig. Trotzdem dürfte kein Grund bestehen, daran zu zweifeln, daß die Drudesche Theorie ausreicht, die Beobachtungen bei der Reflexion an Kalkspatflächen darzustellen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Universitätsbund Marburg danken wir für wertvolle Förderung.

Gießen und Marburg, August 1927.

Zur Theorie des Faradayeffekts in Gasen.

I. Lineare Effekte.

Von **R. de L. Kronig** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 8. September 1927.)

Es wird gezeigt, daß die vom Verfasser früher abgeleiteten allgemeinen Formeln für den Kerreffekt in Gasen sich auch auf den Faradayeffekt anwenden lassen. Die in der Feldstärke linearen Glieder werden für den Fall eines aus zweiatomigen Molekülen mit Elektronendrehimpuls zusammengesetzten Gases diskutiert.

Einleitung. Kürzlich hat der Verfasser[1] allgemeine Formeln veröffentlicht, die es gestatten, die Differenzen der Brechungsindizes eines Gases im elektrischen Felde für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht, das sich parallel zur Feldrichtung, sowie für parallel und senkrecht polarisiertes Licht, das sich senkrecht zur Feldrichtung fortpflanzt, als Funktion von Dichte, Temperatur, Frequenz und Feldstärke zu berechnen. Bei der Ableitung dieser l. c. als (5) und (6) bezeichneten Gleichungen wurde aber nirgends von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das benutzte Feld gerade ein elektrisches sei. Die Formeln gelten deshalb auch für den Fall eines magnetischen Feldes. Die daraus folgenden Gleichungen (9) und (10) behalten ebenfalls ihre Gültigkeit bei, wenn man nur die elektrische Feldstärke E durch die magnetische H ersetzt und in den Gleichungen (11) bis (14), die die Größen W^1, ν_1, $\mathfrak{P}^1$ und S_1 liefern,

$$H^1(ss') = -\mathfrak{M}_z^0(ss')$$

einführt, wo $\mathfrak{M}$ das magnetische Moment des Moleküls bedeutet.

Schon in der Jugendzeit der Quantentheorie hat Herzfeld[2] die wesentlichen physikalischen Ursachen analysiert, die den Faradayeffekt veranlassen, und die nach ihm erstens in der Intensitätsänderung der verschiedenen Aufspaltungskomponenten, zweitens in der Verschiebung derselben gegen die einfallende Frequenz bestehen. Wie l. c. bemerkt wurde, entsprechen die ersten zwei eckigen Klammern in Gleichung (9) und (10) der ersten, die letzte eckige Klammer der zweiten Ursache. Im besonderen rührt die erste eckige Klammer von der durch die ungleichmäßige Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Aufspaltungs-

---

[1] R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **45**, 458, 1927; im folgenden als l. c. zitiert. Die Nummern der im Text erwähnten Gleichungen beziehen sich auf diese Arbeit.

[2] K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **69**, 369, 1922.

zustände, die zweite von der durch die Beeinflussung der Amplituden durch das Feld bewirkten Intensitätsänderung her. In unmittelbarer Nähe der Spektrallinien ist das letzte Glied überwiegend, und Kuhn[1] hat für den Fall atomarer Gase seinen Beitrag zum Faradayeffekt diskutiert. Ladenburg[2] hat zuerst die Notwendigkeit betont, auch das erste Glied zu berücksichtigen, und Darwin[3] hat für atomare Gase mit Multiplettstruktur allgemein alle drei Glieder in Betracht gezogen nach einer mit der unseren wesentlich identischen Methode. Er erwähnt auch, daß schon vorher von Frenkel[4] veröffentlichte Formeln größtenteils unrichtig sind, da er die Intensitätsänderungen, d. h. das zweite Glied in Gleichung (9) und (10), vergessen hat. Da also der Faradayeffekt für atomare Gase zur Genüge behandelt worden ist, wollen wir im folgenden nur den Fall der zweiatomigen Gase besprechen, der uns schon l. c. beschäftigte.

§ 1. Linearer longitudinaler Faradayeffekt. Den Elektronendrehimpuls des Moleküls hatten wir damals als parallel zur Kernverbindungslinie angenommen, eine Voraussetzung, die wir auch im folgenden beibehalten wollen. Sie ist jedenfalls erfüllt für die Normalzustände der bekannten zweiatomigen Gase, außer O_2 und NO, und diejenigen ihrer angeregten Zustände, nach denen Übergänge vom Normalzustand mit merklicher Intensität möglich sind, ferner für die ^2P- und ^2D-Zustände von NO, wie l. c. in einer Fußnote bemerkt wurde. Es hat also, ebenso wie dort das elektrische, so hier das magnetische Moment des Moleküls die Richtung der Kernverbindungslinie, wenn wir von dem geringen, von der Kernrotation herrührenden Magnetismus absehen. Deswegen gelten die auf die Gleichung (9) und (10) folgenden Betrachtungen, und der Beitrag der einzelnen Bandenlinien zum Faradayeffekt wird durch dieselben Formeln wie beim Kerreffekt gegeben, wenn man nur E durch H ersetzt und unter μ das permanente magnetische Moment des Moleküls versteht.

Es ist hier jedoch ein wichtiger Unterschied hervorzuheben. Wie bei der Diskussion des Kerreffekts erwähnt wurde, gibt es, außer für $n = 0$, je zwei zusammengehörige Zustände, die sich nur durch den Drehsinn der Elektronenbewegung um die Kernverbindungslinie unterscheiden und die gleiche Energie haben. Das Spektrum besteht dann

[1] W. Kuhn, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. **7**, 12, 1926.
[2] R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925.
[3] C. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 314, 1926.
[4] J. Frenkel, ZS. f. Phys. **36**, 215, 1926.

aus Paaren von nahe zusammenfallenden Bandenlinien, und unsere Formeln ergaben für die beiden Komponenten eines solchen Paares entgegengesetzt gleiche Beiträge zum Kerreffekt. Beim Faradayeffekt dagegen kehrt sich bei Umkehrung der Elektronenrotation um die Kernverbindungslinie auch das magnetische Moment um, und infolgedessen geben die beiden Komponenten nicht nur der Größe, sondern auch dem Vorzeichen nach gleiche Beiträge. Der lineare longitudinale Faradayeffekt ist also im allgemeinen von Null verschieden.

Ist die einfallende Frequenz ν genügend weit von den Absorptionsfrequenzen der Moleküle entfernt, so lassen sich die Formeln für den Faradayeffekt sehr vereinfachen. Wir wollen hier nur den praktisch wichtigsten Fall eines Gases behandeln, dessen Moleküle sich alle in demselben ^1S-Zustand l_0, $n = 0$ befinden, d. h. den Fall der bekannten zweiatomigen Gase, außer O_2 und NO, bei gewöhnlichen Temperaturen. Vom Normalzustand gibt es Übergänge nach anderen ^1S-Zuständen, l_2, $n = 0$ und nach ^1P-Zuständen l_{12}, $n = \mp 1$. Die ersteren geben gar keinen Beitrag zum Faradayeffekt. Bei den letzteren können wir uns auf die Übergänge $l_0 \to l_1$ beschränken, da nach obiger Bemerkung jeder Übergang $l_0 \to l_2$ einem Übergang $l_0 \to l_1$ entspricht, der denselben Beitrag zur Differenz der Brechungsindizes liefert. Addiert man zunächst die Beiträge der drei von einem Zustand $l_0 j$ nach l_1 ausgehenden Bandenlinien $l_0 j \to l_1 j - 1$, $l_0 j \to l_1 j + 1$, $l_0 j \to l_1 j$ und setzt man

$$\nu_0 (l_0 j, l_1 j') = \nu_0 (l_0 l_1) + \Delta (l_0 j, l_1 j')$$

mit

$$\Delta (l_0 j, l_1 j') = \frac{h}{8\pi^2 I_{l_0}} j (j+1) - \frac{h}{8\pi^2 I_{l_1}} j' (j'+1),$$

so kann man die Glieder der Summe als Potenzreihe in $\Delta (l_0 j, l_1 j')$ entwickeln. Begnügt man sich mit den in Δ linearen Gliedern, so erhält man

$$\frac{G (l_0 j)\, \nu_0 (l_0 l_1)\, a (l_0 l_1)\, a (l_1 l_0)\, \mu_{l_1}}{6 h \delta^2 (l_0 l_1)} (2j + 1).$$

Führt man hier den Wert für $G (l_0 j)$ nach Gleichung (18) ein und summiert über j, so bekommt man als Beitrag der Bande $l_0 \to l_1$

$$\frac{4\pi N H \nu \nu_0 (l_0 l_1)\, a (l_0 l_1)\, a (l_1 l_0)\, \mu_{l_1}}{3 h^2 \delta^2 (l_0 l_1)}.$$

Dies Resultat ist über l_1 zu summieren und mit 2 zu multiplizieren, um auch die Übergänge $l_0 \to l_2$ zu berücksichtigen. Bedenkt man, daß für einen ^1P-Zustand mit $n = -1$ $\mu_{l_1} = he/4\pi cm$ ist (e = positive

Elementarladung, m = Elektronenmasse), so erhält man schließlich für die Differenz der Brechungsindizes

$$(n_\varrho - n_\lambda)_1 = \frac{2eNH\nu}{3hcm} \sum_{l_1} \frac{\nu_0(l_0 l_1)\, a(l_0 l_1)\, a(l_1 l_0)}{[\nu_0^2(l_0 l_1) - \nu^2]^2}.$$

Man sieht also:

Für ein zweiatomiges Gas mit einem ^1S-Zustand als Normalzustand ist bei gewöhnlicher Temperatur und einer Frequenz, die genügend verschieden von der der Absorptionsbanden ist, der in H lineare Teil der Differenz der Brechungsindizes für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht, das sich parallel dem Felde fortpflanzt, proportional der Dichte und unabhängig von der Temperatur.

Nehmen wir $N = 5 \cdot 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (20 Atm. Druck), $H = 20000$ Gauß, $\nu = 5 \cdot 10^{14}$, $\nu_0 = 10^{15}$, $a = 5 \cdot 10^{-18}$, so wird $(n_\varrho - n_\lambda)_1 = 3 \cdot 10^{-7}$. Das bedeutet eine Drehung der Polarisationsebene um etwa 10^0 in einer Schicht von 10 cm Länge.

Führt man entsprechende Rechnungen für ein Gas durch, dessen Moleküle sich zu einem erheblichen Bruchteil in einem Zustand befinden, für den $n \neq 0$ ist, wie z. B. NO, so erhält man in genügendem Abstand von den Bandenlinien für die Größenordnung der Differenz der Brechungsindizes

$$\frac{neNH\nu\, a(l_0 l_1)\, a(l_1 l_0)}{6cmkT\delta(l_0 l_1)}.$$

Mit obigen Daten und bei Zimmertemperatur wird dies 10^{-5}; der Effekt ist also viel beträchtlicher als oben.

§ 2. Linearer transversaler Faradayeffekt. Genau so, wie l. c. beim Kerreffekt, zeigt es sich hier, daß zweiatomige Gase mit Elektronendrehimpuls um die Kernverbindungslinie keinen linearen transversalen Faradayeffekt aufweisen sollten.

In einer weiteren Arbeit sollen die in H quadratischen Effekte besprochen und der Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt werden.

Dem National Research Council und dem International Education Board bin ich für Gewährung eines Reisestipendiums zu Dank verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie,
Abteilung Hahn-Meitner.)

Die Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B.

Von **K. Donat** und **K. Philipp** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1927.)

Nach derselben Methode, nach der Barton den β-Rückstoß beim Ra B untersucht hat, wird mit einer verbesserten Apparatur die Ausbeute beim β-Rückstoß des Th B bestimmt. Sie ergibt etwa dieselben Werte (2 bis 6,5 %), wie sie beim Ra B gefunden sind. Nach Diskussion der Fehlerquellen wird die Verwendung gekühlter Auffangflächen vorgeschlagen.

1. Verläßt ein β-Teilchen den Kern eines radioaktiven Atoms, so erteilt es dem Atom entsprechend den Forderungen von Energie- und Impulssatz einen Rückstoß. Energie und Geschwindigkeit des Rückstoßatoms stehen danach in engem Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der β-Strahlen. Haben diese keine einheitliche, sondern eine kontinuierlich verteilte Geschwindigkeit, so muß man das Gleiche auch für die Rückstoßatome erwarten. Dabei besteht die Möglichkeit, daß ein Teil der Rückstoßatome nicht mehr genügend Energie erhält, um die Oberflächenkräfte zu überwinden und die Unterlage verlassen zu können[1]. Die Ausbeute beim β-Strahlrückstoß würde dann unter der theoretischen bleiben. Aus den experimentell gefundenen Ausbeuten ließen sich also möglicherweise Rückschlüsse auf die Geschwindigkeitsverteilung der primären β-Teilchen ziehen.

Die nach der Entdeckung des β-Strahlrückstoßes durch O. Hahn und L. Meitner[2] von verschiedenen Forschern angestellten Untersuchungen haben jedoch zu sehr widersprechenden Resultaten geführt. W. Makower und S. Russ[3] fanden etwa 0,1 %, A. Muszkat[4] 20 bis 50 %, A. W. Barton[5] 2 bis 6 % des theoretischen Wertes. Von diesen drei Angaben wird man die erste von vornherein als zu klein bewerten müssen, da die von Makower und Russ gewählten Versuchsbedingungen

---

[1] Vgl. A. W. Barton, Phil. Mag. (7) **1**, 835, 1926.

[2] O. Hahn und L. Meitner, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 55, 1909; Phys. ZS. **10**, 697, 1909.

[3] W. Makower und S. Russ, Phil. Mag. (6) **19**, 100, 1910.

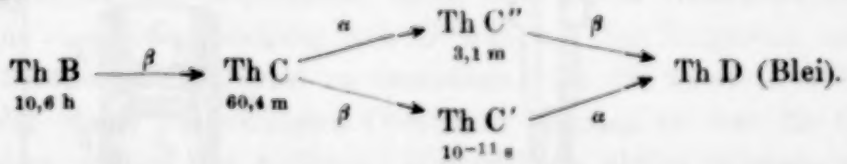
[4] A. Muszkat, ebenda (6) **39**, 690, 1920.

[5] A. W. Barton, ebenda (7) **1**, 835, 1926.

bestimmt nicht ausreichten, um alle Störungen zu vermeiden. So ist z. B. von diesen beiden Verfassern nicht die Wirkung von auf dem Präparat adsorbierten Gasschichten ausgeschaltet worden, deren Einfluß auf die Ausbeute beim β-Rückstoß später von Muszkat und Barton erkannt und diskutiert ist. Es bleibt danach noch die Diskrepanz zwischen den von Muszkat und Barton gefundenen Werten bestehen, die ohne weiteres nicht erklärt werden kann. Allerdings läßt sich der Einwand von Barton, daß bei Muszkat Infektionen des Rückstoßauffängers höhere Ausbeuten vorgetäuscht haben, nicht abweisen. Zur Klärung der angeführten Widersprüche haben wir die Frage nach der Ausbeute beim β-Rückstoß noch einmal aufgegriffen.

Schon Muszkat und Barton, ausführlich der letztere, haben die Arbeitsbedingungen diskutiert, deren Erfüllung notwendig ist, um eine möglichst hohe Ausbeute beim β-Rückstoß zu erzielen. Diese Bedingungen ergeben sich aus der sehr geringen kinetischen Energie, die dem Mutteratom bei Emission eines β-Strahles mitgeteilt wird. Sie entspricht der kinetischen Energie eines gleich schweren einfach geladenen Ions, das ein Feld von einigen Zehnteln Volt durchlaufen hat. Um daher möglichst alle die Erscheinungen auszuschalten, die die Rückstoßatome auf ihrer Unterlage festhalten können, muß schon das Ausgangspräparat im Vakuum durch Destillation gereinigt werden und dann der ganze Rückstoßvorgang im Vakuum stattfinden.

Abweichend von den bisherigen Versuchen haben wir statt Radium B als Ausgangspräparat Thorium B gewählt. Dieses zerfällt nach folgendem Schema:



Da bei den Versuchen Th B stets auch von seinen Folgeprodukten begleitet ist, so hat man zwei verschiedene Vorgänge zu erwarten, nämlich einen β-Rückstoß bei der Umwandlung von Th B in Th C, sowie einen α-Rückstoß beim Zerfall von Th C, das dabei Th C'' nachbildet. Da wir unter den später geschilderten Versuchsbedingungen annehmen dürfen, daß der α-Rückstoß sich unvermindert ausbilden kann, so bietet die Ermittlung der Ausbeute beim α-Rückstoß ein bequemes Mittel zur Bestimmung des beim Rückstoß ausgenutzten Raumwinkels. Das war zunächst der Hauptgrund, der uns veranlaßte, Th B statt Ra B als Versuchskörper zu wählen.

2. Die von uns verwendete Apparatur ist im Prinzip der von Barton[1] nachgebildet; sie gestattet aber eine doppelte Destillation des Ausgangspräparats und eine gute Reproduzierbarkeit der geometrischen Verhältnisse. In Fig. 1 sind F_1 und F_2 zwei Platinfolien, die in je zwei

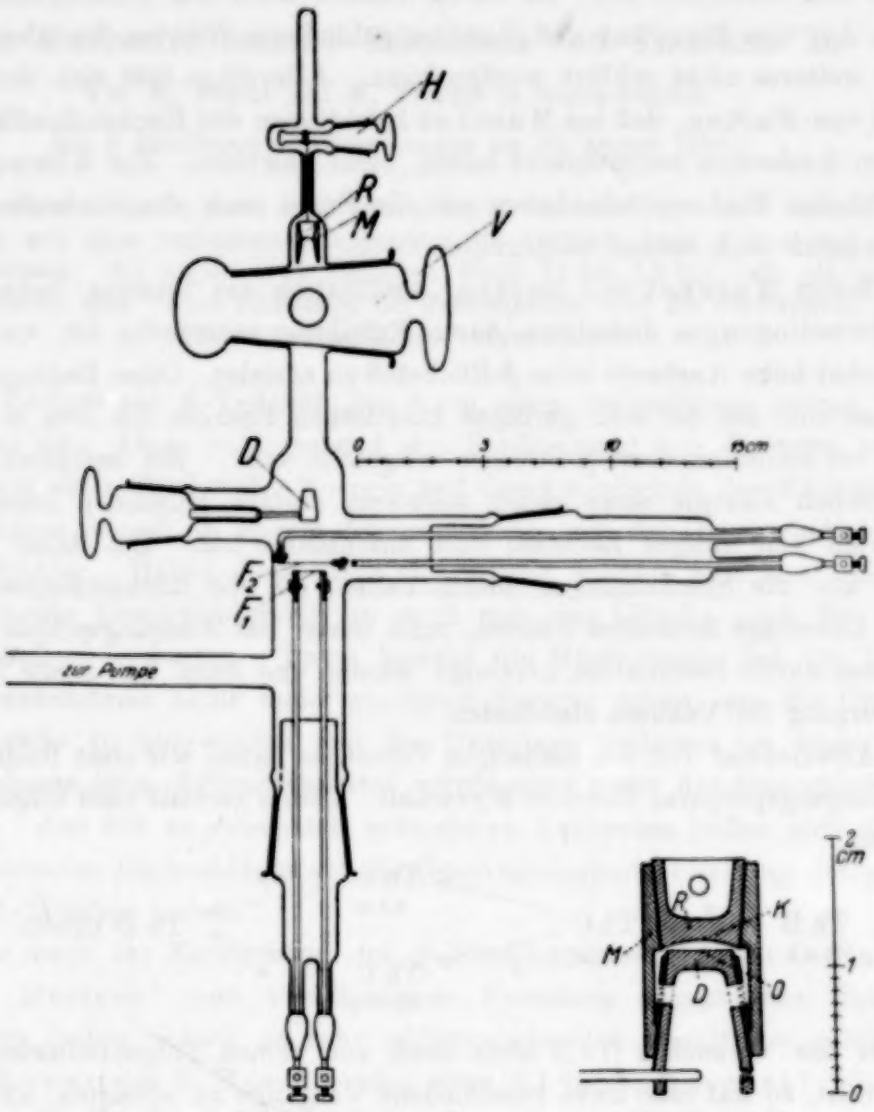


Fig. 1.

Fig. 2.

Messingzangen eingespannt sind und elektrisch geheizt werden können, wobei die Zangen zugleich als Stromzuführungen dienen. Darüber befindet sich der konische Destillationsauffänger *D*, auf den der Rückstoßauffänger *R* mit dem Schutzmantel *M* durch den Hahn *V* hindurch mit Hilfe einer kleinen Haspel *H* herabgesenkt werden kann. *R*, *D* und *M*

[1] A. W. Barton, l. c.

bestehen aus Messing. Die beiden Folien F_1 und F_2 sowie der Destillationsauffänger D können durch Schliffe nach Bedarf gedreht werden. In Fig. 2 sind Destillations- und Rückstoßauffänger sowie Schutzmantel noch einmal in der Stellung wiedergegeben, die sie während des Rückstoßes einnehmen. Der Destillationsauffänger D ist hohl, seine Mantelflächen tragen Öffnungen, die ein dauerndes Evakuieren des Raumes zwischen beiden Auffängern gestatten. Die obere Fläche O ist plan und poliert. Ihr steht eine gewölbte Fläche K des Rückstoßauffängers R gegenüber. Es wurde angestrebt, O und K so zueinander zu stellen, daß alle von O in den oberen Halbraum gehenden Strahlen auf K treffen, daß also möglichst ein Raumwinkel von $\omega = 2\pi$ ausgenutzt wurde. Destillationsauffänger D und Rückstoßauffänger R sind beide in den Schutzmantel M eingeschliffen, so daß die relative Lage von D und R zueinander ohne besondere Kontrolleinrichtungen weitgehend reproduziert werden konnte.

3. Der Gang des Versuches ist nun der folgende: Nachdem der aktive Th-Niederschlag auf der Folie F_1 durch Exponieren in Thoriumemanation gesammelt war, wurde die Folie eingesetzt und die Apparatur evakuiert. Durch 10 Minuten langes Erhitzen wurden nunmehr beide Folien entgast, Folie F_1 natürlich nur vorsichtig, um nicht das Präparat zu vertreiben; Folie F_2 dagegen wurde auf schätzungsweise 650° C erhitzt. Bei bestimmten Heizstromstärken wurde danach das Präparat zunächst von F_1 auf F_2, dann von F_2 auf den endgültigen Destillationsauffänger D umdestilliert, dessen polierte Fläche O bis unmittelbar vor Beginn der zweiten Destillation durch eine kleine Glashaube bedeckt war, um eine Verunreinigung von O während des Entgasens und der ersten Destillation möglichst zu vermeiden. Da die zweite Destillation von einer stark vorgereinigten Oberfläche ausging, so war die Gefahr vermindert, die auf den Auffänger D destillierte aktive Substanz wieder mit Gasschichten zuzudecken. Die Destillationstemperaturen mögen nach dem Aussehen der glühenden Folien etwa 550 bis 600° C betragen haben. Nach Ende der zweiten Destillation wurde der Hahn V geöffnet und der Rückstoßauffänger mit seinem Schutzmantel auf den Destillationsauffänger herabgesenkt. Nun konnten die Rückstoßatome auf die Fläche K gelangen. Nach drei Stunden wurden die beiden Auffänger herausgenommen und in einem β-Strahlenelektroskop in genau definierter Stellung gemessen. Eine Rückstoßzeit von drei Stunden war deshalb zweckmäßig, weil dann die Aktivität des Rückstoßauffängers ihren höchsten Wert annähernd erreicht hatte, entsprechend der Halbwertzeit von ThC (60,4 Min.).

Während des Sammelns der Rückstoßatome betrugen die am Mac Leod-Manometer gemessenen Drucke 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, während des vorangegangenen Entgasens und Destillierens stiegen sie auf etwa 10^{-4} mm Hg. Allerdings wurde nicht in allen Versuchen der Quecksilberdampf durch Ausfrieren entfernt, da es sich gezeigt hatte, daß er keine Störungen verursachte. Das war auch zu erwarten, da die Abstände zwischen beiden Auffängern D und R erheblich kleiner sind als die bei den angegebenen Drucken in Frage kommenden mittleren freien Weglängen.

4. Zur Berechnung der Rückstoßausbeute wollen wir mit c_τ die Zahl der Th C-Atome bezeichnen, die zur Zeit τ, d. h. beim Unterbrechen des Versuchs, auf dem Rückstoßauffänger vorhanden sind, ferner mit B_τ die Zahl der Th B-Atome, die zur gleichen Zeit sich auf dem Destillationsauffänger befinden. Dann gilt für die Ausbeute des Rückstoßes ε

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{\omega} \cdot \frac{c_\tau \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \cdot B_\tau \cdot (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\tau})}, \tag{1}$$

wenn λ_1 bzw. λ_2 die Zerfallskonstanten von Th B bzw. Th C sind und ω den für den Rückstoß ausgenutzten Raumwinkel bedeutet. Zur Bestimmung von c_τ und B_τ wurden die im β-Elektroskop gemessenen Aktivitäten beider Auffänger nach den Abfallkurven graphisch auf die Zeit $t = \tau$ extrapoliert. Die Aktivität A_D des Destillationsauffängers setzt sich zusammen aus den Aktivitäten von Th B, Th C und Th C''. Sind B, C und C'' die Atommengen und λ_1, λ_2 und λ_3 die Zerfallskonstanten von Th B, Th C und Th C'', so ist

$$A_D = k_1 \cdot \lambda_1 \cdot B + k_2 \cdot \lambda_2 \cdot C + k_3 \cdot \lambda_3 \cdot C''. \tag{2}$$

Für $t = \tau$ wird $B = B_\tau$. Die Konstanten k_1, k_2 und k_3 werden dadurch nötig, daß die β-Strahlen der drei Atomarten wegen ihrer verschiedenen Geschwindigkeit ein ungleiches Ionisierungsvermögen haben. Um also B zur Berechnung der β-Rückstoßausbeute und C zur Berechnung der α-Rückstoßausbeute aus A_D erschließen zu können, müssen die Beteiligungskonstanten bekannt sein. Sie wurden bestimmt aus Anstiegskurven von Th C + C'' aus praktisch reinem Th B, sowie von Th C'' aus Th C. Die Aktivität des Rückstoßauffängers sei A_R. Ist das durch α-Rückstoß erhaltene Th C'' zerfallen, so bleiben für A_R noch zwei Komponenten übrig, nämlich Th C und das aus ihm entstehende Th C''. Es ist deshalb

$$A_R = k_2 \cdot \lambda_2 \cdot c + k_3 \cdot \lambda_3 \cdot c''. \tag{3}$$

Hierbei ist c die Menge der Th C-Atome, die durch β-Rückstoß auf den Rückstoßauffänger gelangte, während c'' die von diesen Th C-Atomen nach-

gebildete Menge von Th C'' bedeutet. Für $t = \tau$ ist $c = c_\tau$. In der ersten halben Stunde nach Unterbrechung des Versuchs kommt in (3) noch ein Glied $k_3 \cdot \lambda_3 \cdot c''_R$ hinzu, wo c''_R die Zahl der durch α-Rückstoß gewonnenen Th C''-Atome ist.

B_τ und c_τ sind die Größen, die in (1) verwandt werden. Die Ausbeute beim α-Rückstoß berechnet sich nach einer Beziehung, die der Formel (1) völlig analog ist. Es ist lediglich B_τ durch C_τ, c_τ durch $c''_{R\tau}$ und λ_2 bzw. λ_1 durch λ_3 bzw. λ_2 zu ersetzen. Außerdem ist das Abzweigungsverhältnis durch Einsetzen eines Faktors 0,35 im Nenner zu berücksichtigen.

In (3) ist bereits die Infektion des Rückstoßauffängers durch Th B und das damit in laufendem Gleichgewicht befindliche Th C + C'' abgezogen. Diese an A_R anzubringende Korrektur betrug in der Mehrzahl der Versuche 4 bis 12 % und ging nur in zwei Fällen wesentlich darüber hinaus (23 und 34 %). Der große Unterschied in den Halbwertszeiten von Th C und Th B erleichterte dabei die genaue Bestimmung der Infektion[1]. Auch dieser Punkt bedeutet einen Vorteil der Verwendung von Th B als Versuchskörper gegenüber Ra B, dessen Halbwertszeit nahe der von Ra C liegt.

Bei der Messung des Destillationsauffängers darf natürlich nur diejenige Aktivität berücksichtigt werden, die ihrer geometrischen Verteilung nach zum Rückstoß beitragen kann, d. h. die Aktivität der Fläche O.

5. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ausbeuten zusammengestellt. Die Zahlen der Spalte 1 und in gleicher Weise die der Spalte 2 sind in der Annahme berechnet, daß ein Raumwinkel von $\omega = 2\pi$ ausgenutzt wurde und daß vom Destillationsauffänger bei der

Ausbeuten in Prozenten.

α-Rückstoß $\omega = 2\pi$	β-Rückstoß $\omega = 2\pi$	β-Rückstoß umgerechnet
85	4,0	4,7
85	2,6	3,1
88	5,6	6,4
88	5,3	6,0
89	5,8	6,5
90	4,6	5,1
91	1,7	1,9
90	1,8	2,0
87	2,8	3,1
85	2,0	2,4

[1] Die Infektion betrug etwa $1\,^0/_{00}$ der Aktivität des Destillationsauffängers.

Messung alle Flächen, die nicht zum Rückstoß beitragen, vollkommen abgedeckt sind. Eine der beiden Annahmen oder beide sind offenbar nicht exakt erfüllt gewesen, da sonst die α-Ausbeute 100 % hätte betragen sollen. Die einzelnen Werte der Spalte 1 weichen nur um ± 3 % von dem Mittelwert 87,8 ab, zeigen also recht gute Übereinstimmung. Die Ziffern der dritten Spalte stellen den Quotienten aus Spalte 2 und 1 dar, geben also die endgültige Ausbeute beim β-Rückstoß als Prozentsatz des theoretischen Wertes.

Nebenbei sei erwähnt, daß wir abweichend von Barton in keinem Falle auf dem Destillationsauffänger einen Überschuß von Th C gefunden haben, sondern fast immer einen allerdings geringen Unterschuß, der dann bei der Berechnung der α-Rückstoßausbeute berücksichtigt wurde, der aber nur zum Teil auf Verluste durch β-Rückstoß zurückgeführt werden kann. Er ist also entweder durch geringere Flüchtigkeit oder aber durch geringere Kondensierbarkeit von Th C gegenüber Th B zu erklären. Bei einigen Vorversuchen, die sich mit der Destillation von Th B + C beschäftigten, beobachteten wir das Gleiche; auch hier wurde auf dem Auffänger ein Unterschuß, auf der aktivierten Platinfolie ein Überschuß von Th B gefunden. Vielleicht erklären sich diese unterschiedlichen Befunde bei den Versuchen von Barton und uns durch die verschiedenen Destillationstemperaturen.

6. Die genannten Ausbeuten beim β-Rückstoß von Th C aus Th B liegen zwischen 2 und 6,5 %. Sie können dadurch, daß sie auf die Ausbeute beim α-Rückstoß bezogen sind, keinesfalls zu hoch geworden sein, denn wenn durch irgendwelche Störungen die Ausbeute beim α-Rückstoß zu gering ausfallen sollte, so wird der weit energieärmere β-Rückstoß sicher mindestens im gleichen Maße vermindert werden. Die von uns ermittelten Ausbeuten geben etwa dieselben Werte wie die von Barton mitgeteilten, scheinen also entschieden gegen die Muszkatschen Resultate zu sprechen. Wie ist nun diese geringe Ausbeute zu erklären, und welche Ausbeute darf man überhaupt erwarten? Um diese Fragen zu beantworten, müssen wir, wie bereits eingangs erwähnt ist, auf die Geschwindigkeit der primären β-Strahlen zurückgreifen, da davon die Energie abhängt, die dem Rückstoßatom erteilt wird. Über die Geschwindigkeit der primären β-Strahlen wissen wir allerdings noch sehr wenig. So ist bisher nicht entschieden, ob die primären β-Strahlen eine einheitliche Geschwindigkeit besitzen, oder ob ihre Geschwindigkeit über einen weiten Bereich verteilt ist. Im letzteren Falle müßte dann wegen der Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßatome die Ausbeute

davon abhängen, ob und wieviel Atome beim Rückstoß genügend Energie erhalten, um überhaupt die Oberfläche verlassen zu können. Von vornherein kann man nicht angeben, welche Minimalenergie zur Überwindung der Oberflächenkräfte nötig ist. Doch wird man bei Substanzen, die vorwiegend langsame β-Strahlen, also auch vorwiegend energiearme Rückstoßatome haben, eine geringere Ausbeute erwarten sollen, als bei Körpern mit schnellen β-Strahlen. Barton hat in seiner Arbeit die Anschauung von Ellis übernommen, nach der die Geschwindigkeiten der primären β-Strahlen über einen weiten Bereich verteilt sind und so Veranlassung zum kontinuierlichen Untergrund in den β-Strahlspektren geben. Nach den Messungen von Chadwick und Ellis[1] am kontinuierlichen β-Strahlspektrum von RaB ergibt sich nun ein Intensitätsmaximum bei einer Geschwindigkeit von etwa $1{,}7 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Das entspricht einer Geschwindigkeit der Rückstoßatome von etwa $4{,}4 \cdot 10^4$ cm/sec. Barton nimmt nun an, daß nur Atome mit Geschwindigkeiten über $5 \cdot 10^4$ cm/sec sich von der Unterlage ablösen können. Dann würde also mehr als die Hälfte der Rückstoßatome haften bleiben und die Ausbeute entsprechend geringer ausfallen. Nun hat in letzter Zeit R. W. Gurney[2] sowohl beim RaB als auch bei ThB die Geschwindigkeitsverteilung im kontinuierlichen β-Spektrum ausgemessen. Danach liegt das Intensitätsmaximum bei RaB etwa bei $1{,}95 \cdot 10^{10}$ cm/sec; die zugehörige Rückstoßgeschwindigkeit ist etwa $5 \cdot 10^4$ cm/sec. Bei ThB ist das Intensitätsmaximum bei einer Geschwindigkeit von $1{,}4 \cdot 10^{10}$ cm/sec entsprechend einer Geschwindigkeit der Rückstoßatome von $3{,}6 \cdot 10^4$ cm/sec. Übernimmt man die oben zitierte Annahme von Barton über die Minimalgeschwindigkeit, die die Rückstoßatome zum Fortkommen von der Unterlage haben müssen, so sollte man bei ThB eine merklich kleinere β-Rückstoßausbeute als beim RaB erwarten. Die Tatsache, daß wir die gleichen Ausbeuten fanden wie Barton, spricht deshalb gegen die Annahme von Barton. Wir möchten indessen die Frage offen lassen, ob man aus dem kontinuierlichem β-Strahlspektrum überhaupt Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der primären β-Strahlen und damit der Rückstoßatome ziehen darf.

Eine ausreichende Erklärung für die starken Schwankungen in der Ausbeute des β-Rückstoßes können wir noch nicht geben. Vielleicht spielen Verunreinigungen, wie z. B. die wegen der unvermeidlichen Schliffe vorhandenen Fettdämpfe, hier noch eine Rolle.

---

[1] J. Chadwick u. C. D. Ellis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 274, 1923.
[2] R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London **109**, 540, 1925; **112**, 380, 1926.

Die in den früheren Arbeiten zur Erklärung der Resultate mit herangezogene Diffusion des Th B in die Unterlage dürfen wir vernachlässigen, nachdem v. Hevesy und seine Schüler[1] zeigen konnten, daß diese Diffusion erst bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt der Unterlage merklich wird. Es liegen aber wohl kaum Gründe vor anzunehmen, daß bei den bisher veröffentlichten Versuchen die Destillationsauffänger so hohe Temperaturen angenommen haben.

Unsere Ausbeutezahlen brauchen indessen noch nicht die endgültigen zu sein, da ein Vorgang von Bedeutung sein könnte, der bisher unberücksichtigt geblieben ist. Nach den Versuchen von Knudsen, Langmuir, Volmer, Wood u. a. und den daraus entwickelten Anschauungen[2] über die Vorgänge bei der Kondensation von Gasen und Dämpfen ist es nämlich nicht sehr wahrscheinlich, daß ein Atom hoher Geschwindigkeit dauernd festhaftet, wenn es auf eine Substanz trifft, die aus einer anderen Atomart besteht. Das Atom bleibt nur kurze Zeit auf der getroffenen Fläche, auf der es eine Art Temperaturbewegung ausführt, und verdampft dann wieder, falls es nicht schon bei seiner Temperaturbewegung auf gleichartige Atome getroffen ist, mit denen es weit fester haftende „Keime" bildet[3]. Ein Festhaften auf jeder beliebigen Unterlage läßt sich jedoch erzwingen durch Abkühlen der Auffangfläche auf genügend tiefe Temperaturen, etwa mit Hilfe flüssiger Luft. Auf den β-Rückstoß angewendet, besagt das, daß ein Rückstoßatom bei seiner relativ hohen Temperatur vom keimarmen Auffänger bei normaler Temperatur nicht dauernd festgehalten werden kann. Trifft es dabei nach Verlassen des Rückstoßauffängers wieder auf den Destillationsauffänger, so kann es bei seinem kurzzeitigen Verweilen auf die dort in weit größerer Zahl vorhandenen Atome treffen, an denen es jetzt festgehalten wird[4]. Um ein Wiederverdampfen der Rückstoßatome vom Rückstoßauffänger zu verhindern, muß man also den Rückstoßauffänger auf möglichst tiefe Temperaturen abkühlen. Dabei würde man, falls das Wiederverdampfen beim β-Rückstoß wirklich eine Rolle spielt, dann die Möglichkeit haben, die

---

[1] G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **2**, 148, 1920; J. Groh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. (4) **63**, 85, 1920, **65**, 216, 1921; G. v. Hevesy u. A. Obrutsheva, Nature **115**, 674, 1925.

[2] I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **8**, 149, 1916; M. Volmer u. J. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 13, 1921, J. Estermann, ZS. f. phys. Chem. **106**, 403, 1923.

[3] J. Estermann, ZS. f. Elektrochem. **31**, 441, 1925.

[4] Diese Überlegung kann nicht angewandt werden auf den α-Rückstoß, da hier die Energie des Rückstoßatoms so groß ist, daß ein Eindringen in die Oberfläche des Auffängers stattfinden muß.

Kinetik der Kondensation bei so geringen Konzentrationen verfolgen zu können, wie sie bei den üblichen Methoden nicht verwendbar sind. Falls die Rückstoßatome geladen sind, so würden die vorstehenden Überlegungen ergänzt werden müssen. Versuche mit gekühltem Rückstoßauffänger sind im Gange.

Zusammenfassung: 1. Es wurde der β-Rückstoß beim Th B untersucht. Die hierbei benutzte Apparatur war ähnlich der von Barton für die gleichen Versuche bei Ra B verwandten, gestattete jedoch eine doppelte Vakuumdestillation und die Ausnutzung eines günstigeren Raumwinkels für den Rückstoß.

2. Der gleichzeitig mit dem β-Rückstoß beobachtete α-Rückstoß des Th C'' aus Th C erlaubte eine bequeme Kontrolle der geometrischen Verhältnisse und der angewandten Meßmethode.

3. Die Ausbeute beim Rückstoß von Th C aus Th B beträgt 2 bis 6,5 %.

4. Unsere Befunde sprechen gegen die von A. Muszkat gegebenen Ausbeuten beim Rückstoß von Ra C aus Ra B, stehen aber auch mit der von Barton versuchten Deutung der geringen Ausbeute bei Versuchen mit Ra B nicht im Einklang.

5. Es wird zum Schluß auf eine bisher nicht beachtete Deutungsmöglichkeit der geringen Ausbeute beim β-Rückstoß hingewiesen, die mit der Kinetik der Kondensation zusammenhängt.

Es sei uns gestattet, Fräulein Prof. L. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen. Ferner haben wir dem Elektro-Physik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns zu danken.

Berlin-Dahlem, August 1927.

Zur Theorie der Stoßprozesse bei Wasserstoff[1].

Von **W. Elsasser** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1927.)

Die Übergangswahrscheinlichkeit bei Stoßprozessen ist durch die Matrix der Störungsenergie gegeben. Diese Matrix läßt sich für das Wasserstoffatom allgemein berechnen. Man findet, daß die Wahrscheinlichkeiten einer Stoßanregung sich — wie auch empirisch — qualitativ ebenso verhalten wie die entsprechenden optischen. Sie gehen in diese über im Grenzfall sehr schneller Teilchen. Man erhält dann eine Formel von gleichem Bau wie die klassische Bohrsche Bremsformel. Ein auftretender Term läßt sich als das Stoßanalogon zum Comptoneffekt deuten.

§ 1. Einleitung. Das Problem des Stoßes eines freien Teilchens mit einem Atom ist von Born[2] und nach einer etwas anderen Methode später von Dirac[3] allgemein behandelt worden. Das Verfahren schließt sich dabei an die bekannten Methoden der Störungstheorie an. Man denkt sich nach Born das Atom von einer ebenen de Broglieschen Welle getroffen und fragt nach denjenigen gestreuten Wellen, welche auftreten müssen, damit das Gesamtsystem eine stationäre Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung darstellt. Wir werden im folgenden nur die erste Näherung zu benutzen haben. Für diese gilt ganz allgemein folgender Satz[4]: In allen quantenmechanischen Systemen, bei denen die Gesamtenergie erhalten bleibt, ist die Wahrscheinlichkeit eines Energieaustausches zwischen Teilsystemen gegeben durch die Matrix der Störungsenergie, genommen im Konfigurationsraum des Gesamtsystems, und zwar wird die zu jedem Übergang gehörige Wahrscheinlichkeit proportional dem Quadrat des Betrages des zugehörigen Matrixelementes. Nach geeigneter Normierung[5] erhält man für unseren Fall:

$$d_\delta \Phi = \frac{8\pi^3}{h^4} M^2 \frac{v_1}{v_0} |U_{n,m}|^2 \sin\delta \, d\delta. \qquad (1)$$

Darin hat $d_\delta \Phi$ die Dimension einer Fläche und stellt den wirksamen Querschnitt dar, welchen ein Atom im n-ten Quantenzustand denjenigen Teilchen darbietet, welche es aus dem n-ten zum m-ten Zustand anregen und gleichzeitig in ein Winkelelement zwischen δ und $\delta + d\delta$ abgelenkt

---

[1] Gekürzte Göttinger Dissertation.

[2] M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, 243, 1927.

[4] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1925; Dirac, l. c.

[5] M. Born, Göttinger Nachr. 1926, S. 146; Dirac, l. c.

werden. $U_{n,m}$ ist das zugehörige Element der Störungsmatrix, v_0, v_1 die Geschwindigkeiten der Partikel vor und nach dem Stoß, M die reduzierte Masse

$$M = \frac{M_A M_P}{M_A + M_P},$$

wenn M_A und M_P die Massen des Atoms und der Partikel bedeuten, wobei hier unter Umständen noch die relativistischen Werte einzusetzen sind. In Abwesenheit eines äußeren Feldes ist der Vorgang symmetrisch um die Einfallsrichtung des Strahles, über ein zu ϑ gehöriges Azimut ist daher in (1) bereits integriert. Es wird sich später ergeben, daß die Verteilung monoton in dem Ablenkungswinkel ϑ verläuft, wir dürfen auch nicht erwarten, daß eine erste Näherung bereits die feineren Effekte der Streuung[1] liefert.

Es fragt sich nun noch, wie die Eigenfunktionen des freien Teilchens zu wählen sind, welche in die Bildung der Störungsmatrix eingehen. Born hat gezeigt, daß es für die erste Näherung genügt, eine ebene einfallende und eine ebene auslaufende Welle zu nehmen.

Born hat seine Methode angewandt[2], um beim Wasserstoff die ersten Anregungsstufen wirklich zu berechnen. Diese Rechnung bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden, seine Formeln sind als Spezialfälle in den folgenden enthalten.

§ 2. Berechnung der Störungsmatrix. Beim Wasserstoffatom sind die Schrödingerschen Eigenfunktionen bekannt, man kann die Störungsmatrix also allgemein angeben. Wir machen noch die Annahme, daß das Atom sich ursprünglich im Grundzustand befinde, daß aber nur Übergänge von diesem zu höheren Zuständen auftreten. Das Matrixelement lautet dann:

$$U_{0,n} = \int dv \int dV\, U \psi_0(\mathfrak{r})\, \psi_n^*(\mathfrak{r})\, \Psi_0(\mathfrak{R})\, \Psi_1^*(\mathfrak{R}), \tag{2}$$

zu integrieren über den 6-dimensionalen Raum beider Teilchen. Die Störungsenergie U hat den Wert

$$U = -\frac{Ee}{R} + \frac{Ee}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\gamma}}. \tag{3}$$

E, R sind Ladung und Radiusvektor des freien Teilchens, e, r dieselben Größen für das Bahnelektron. γ sei der Winkel zwischen r und R.

---

[1] E. G. Dymond, Phys. Rev. **29**, 433, 1927.
[2] Göttinger Nachr. 1926, S. 146.

Die Eigenfunktionen des freien Teilchens sind ebene Wellen:

$$\Psi_0(\mathfrak{R})\,\Psi_1^*(\mathfrak{R}) = e^{i(\mathfrak{k}_0\mathfrak{R})}\,e^{-i(\mathfrak{k}_1\mathfrak{R})} = e^{i(\mathfrak{K}\mathfrak{R})}, \tag{4}$$

wobei

$$|\mathfrak{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h}, \quad \mathfrak{K} = \mathfrak{k}_0 - \mathfrak{k}_1, \tag{5}$$

wenn λ die de Broglie'sche Wellenlänge, p den Impuls des Teilchens bedeutet.

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms hat die Eigenfunktion

$$\psi_0(\mathfrak{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\,e^{-\frac{r}{a}} \quad \left(a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}\right), \tag{6}$$

wo a den „Radius" der Grundbahn darstellt. Die höheren Eigenfunktionen lauten für die Quantenzahlen n, l, m

$$\psi^*_{n,l,m}(\mathfrak{r}) = N_{n,l} f_{n,l}(r)\, Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi), \tag{7}$$

wenn Y eine normierte Kugelfunktion bezeichnet. f hängt nur von r ab und ist reell, es gilt

$$Y^*_{l,m} = Y_{l,-m}.$$

$N_{n,l}$ sei ein Normierungsfaktor nur für die Funktion f, diese kann man sowohl im Falle des diskreten wie des kontinuierlichen Spektrums mit Hilfe eines komplexen Integrals darstellen[1]:

$$f_{n,l}(r) = r^l \int_C e^{zr}\,(z-\tau)^{l+n}\,(z+\tau)^{l-n}\,dz. \tag{8}$$

Die Form des komplexen Integrationsweges C werden wir später besprechen. Von seiner Wahl hängt natürlich auch die Größe des Normierungsfaktors $N_{n,l}$ ab. Dabei besteht zwischen der Hauptquantenzahl n, der Größe τ und dem zugehörigen Eigenwert W der Energie die Beziehung

$$n = \frac{1}{a\tau} = \frac{h}{2\pi a\sqrt{-2mW}}, \tag{9}$$

wobei a wieder nach (6) definiert ist. Wir wollen (8) noch abkürzend schreiben

$$f_{n,l}(r) = G(z)\, r^l e^{zr}, \tag{10}$$

wo also jetzt G eine Operatorfunktion in z darstellt, aber r nicht mehr enthält. Wir werden nun die komplexe Integration nach z mit der reellen Integration nach r vertauschen. Die Berechtigung dazu ergibt sich nachträglich aus der Regularität der Funktionen und der Konvergenz der Resultate.

---

[1] E. Schrödinger, Abhandlungen über Wellenmechanik; J. R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **41**, 268, 1927.

Setzen wir nun die Ausdrücke (3), (4), (6), (7) und (10) in unser Integral (2) ein, so entsteht in Polarkoordinaten:

$$U_{0;(n,l,m)} = \frac{Ee}{\sqrt{\pi a^3}} N_{n,l} G(z) \int\left(-\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rR\cos\gamma}}\right) e^{i(\mathfrak{K}\mathfrak{R})}$$

$$\cdot e^{-r\left(\frac{1}{a} - z\right)} Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi)\, r^{l+2} R^2\, dr\, dR \sin\vartheta\, d\vartheta \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi\, d\Phi. \quad (11)$$

Zunächst erledigen wir die Integrale über die Winkel $(\vartheta, \varphi, \Theta, \Phi)$. Das System ist in diesen Freiheitsgraden entartet, man darf alsdann, wie Oppenheimer jüngst gezeigt hat[1], die Achse beliebig wählen; wir legen sie speziell in die Richtung des Vektors $\mathfrak{K}$, so daß also $(\mathfrak{K}\mathfrak{R}) = KR\cos\Theta$ wird.

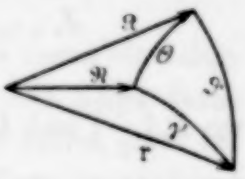


Fig. 1.

Wir entwickeln nun die potentielle Energie

$$-\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\gamma}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \gamma_\nu P_\nu(\cos\gamma),$$

wo $P_\nu(\cos\gamma)$ die gewöhnlichen Legendreschen Polynome und die Koeffizienten γ_ν bekanntlich

$$\gamma_0 = \begin{cases} 0, \\ \frac{1}{r} - \frac{1}{R}, \end{cases} \qquad \gamma_{\nu \atop \nu = 1,2\ldots} = \begin{cases} \frac{r^\nu}{R^{\nu+1}} & \text{für } r < R, \\ \frac{R^\nu}{r^{\nu+1}} & \text{für } r > R. \end{cases}$$

Die $P_\nu(\cos\gamma)$ entwickeln wir nun wiederum nach der Laplaceschen Reihe[2]:

$$P_\nu(\cos\gamma) = \frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\mu=-\nu}^{\mu=+\nu} Y_{\nu,\mu}(\vartheta, \varphi)\, Y_{\nu,-\mu}(\Theta, \Phi),$$

wo Y wieder die normierten Kugelflächenfunktionen sind. Setzen wir die beiden Entwicklungen in unser Integral (11) ein und integrieren jetzt nach ϑ und φ, so fallen offenbar wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen alle Glieder der Doppelsumme bis auf eines weg, und die einzige Veränderung im Integranden von (11) besteht darin, daß

$$\frac{4\pi\gamma_l}{2l+1} Y_{l,-m}(\Theta, \Phi) \quad \text{anstatt} \quad Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi)$$

steht. Auf analoge Weise entwickeln wir jetzt auch die ebenen Wellen nach Kugelfunktionen[3]:

$$e^{iKR\cos\Theta} = \sqrt{\frac{2\pi}{KR}} \sum_{\nu=0}^{\infty} (i)^\nu \frac{2\nu+1}{2} J_{\nu+1/2}(KR)\, P_\nu(\cos\Theta).$$

[1] ZS. f. Phys. **43**, 27, 1927.

[2] Vgl. A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

[3] Eine einfache Herleitung dieser Reihe bei Watson, Theory of Bessel Functions, S. 128.

Als Koeffizienten treten dabei Besselsche Funktionen mit halbzahligen Indizes auf. Wir bemerken, daß speziell

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\sin x}{\sqrt{x}}$$

und die höheren Funktionen von der Form sind

$$J_{\nu+1/2}(x) = \frac{1}{\sqrt{x}}\left\{P_\nu\left(\frac{1}{x}\right)\sin x + Q_\nu\left(\frac{1}{x}\right)\cos x\right\},$$

wo $P_\nu\left(\frac{1}{x}\right)$ und $Q_\nu\left(\frac{1}{x}\right)$ Polynome in $\frac{1}{x}$ von nicht höherem als ν-tem Grade sind. Im Falle der Berechnung der einfachsten ersten Anregungsstufen kommt man oft schneller als durch das folgende allgemeine Verfahren zum Ziel, wenn man für die Besselschen Funktionen diese Ausdrücke und für die Schrödingerschen Eigenfunktionen statt ihrer Integraldarstellung die wirklichen Werte einsetzt und dann nach elementaren Methoden ausintegriert.

Durch Eintragen der obigen Reihe in unser Integral sind wir in den Stand gesetzt, die Integration nach Θ, Φ auszuführen. Man erkennt, daß

$$\int P_\nu(\cos\Theta)\, Y_{l,-m}(\Theta,\ \Phi)\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$$

nur dann von Null verschieden, und zwar gleich $\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}$ wird (die eine Funktion ist normiert, die andere nicht), wenn nicht nur $\nu = l$ ist, sondern auch $m = 0$ schon in der ursprünglichen Kugelfunktion gewählt war. Dies bedeutet physikalisch offenbar, daß nur Sprünge um $\Delta m = 0$ überhaupt vorkommen, da der Grundzustand schon $m = 0$ besitzt.

Unser Integral (11) nimmt jetzt die Form an:

$$U_{0,n} = \frac{4\pi E e}{a^{3/2}\sqrt{K}}(i)^l\sqrt{\frac{2\pi}{2l+1}}\,N_{n,l}\,G(z)\int_0^\infty R^{3/2}\,dR\,J_{l+1/2}(KR)$$

$$\cdot\left\{\frac{1}{R^{l+1}}\int_0^R r^{2l+2}e^{-r\left(\frac{1}{a}-z\right)}dr + R^l\int_R^\infty r\,e^{-r\left(\frac{1}{a}-z\right)}dr\right\}. \qquad (12)$$

Dies gilt nur für $l \geqq 1$. Für $l = 0$ lautet der Ausdruck etwas anders, die nun folgende Rechnung gestaltet sich dann ein wenig einfacher, wir führen unten das Resultat für $l = 0$ an. Die Auswertung des Integrals

gelingt mit Hilfe von zwei Relationen, die in der Theorie der Besselschen Funktionen hergeleitet werden. Sie lauten:

$$R^{-l+1/2} J_{l+1/2}(KR) = -\frac{1}{K}\frac{d}{dR}\left[R^{-l+1/2} J_{l-1/2}(KR)\right] \tag{13}$$

und

$$\int_0^\infty J_{l-1/2}(KR)\, e^{-\varphi R} R^{l-1/2}\, dR = \frac{(l-1)!}{\sqrt{\pi}} \frac{(2K)^{l-1/2}}{(\varphi^2+K^2)^l}. \tag{14}$$

Aus (14) gewinnt man eine Reihe analoger Formeln durch einmalige oder wiederholte Differentiation nach φ. Man leitet (13) leicht durch gliedweise Differentiation der Potenzreihe ab und (14), indem man für die Besselsche Funktion eine geeignete Integraldarstellung benutzt und die Integrationsfolge vertauscht.

Wir integrierten nun zunächst den zweiten Term in der Klammer von (12) aus, darauf wenden wir Partialintegration mit Hilfe von (13) an, wobei der integrierte Term an den Grenzen verschwindet, und erhalten schließlich mit Hilfe von (14) und deren Derivierten

$$U_{0;n,l} = \frac{4\pi E e (i)^l}{a^{3/2}} \sqrt{2l+1}\, 2^{l+2} (l+1)!\, N_{n,l}\, G(z) \frac{\varphi K^{l-2}}{(\varphi^2+K^2)^{l+2}} \tag{15}$$

für $l \geqq 1$, wobei zur Abkürzung $\varphi = \frac{1}{a} - z$ gesetzt ist. Durch eine entsprechende Rechnung für $l = 0$:

$$U_{0;n,0} = -\frac{16\pi E e}{a^{3/2}} N_{n,0}\, G(z) \frac{1}{\varphi^3}\left\{\frac{1}{\varphi^2+K^2} + \frac{\varphi^2}{(\varphi^2+K^2)^2}\right\}. \tag{16}$$

Hiermit sind wir mit der Berechnung der Matrix im wesentlichen zu Ende, denn die noch übrige in $G(z)$ steckende komplexe Integration kann jetzt durch Residuenbildung ausgeführt werden.

§ 3. Komplexe Integrale und Normierung. Zunächst empfiehlt es sich, etwas andere Bezeichnungen einzuführen. Sei mit Rücksicht auf (5):

$$S^2 = a^2 K^2 = \sigma_0^2 + \sigma_1^2 - 2\sigma_0\sigma_1 \cos\delta, \tag{17}$$

wo also σ_0, σ_1 das $2\pi a/h$-fache des Impulses vor und nach dem Stoß darstellen, sei ferner im Falle des kontinuierlichen Spektrums σ eine entsprechende Größe für das Sekundärelektron, so gilt nach (9):

$$n = \frac{1}{a\tau} = \frac{1}{i\sigma}.$$

Die Hauptquantenzahl n ist also für das kontinuierliche Spektrum rein imaginär. Schreiben wir noch $z' = az$, so entsteht aus (15) mit

Rücksicht auf (8) und (10), wenn B die konstanten Faktoren in (15) bezeichnet:

$$U_{n,l} = B a^{5/2-l} N_{n,l} S^{l-2} \int_C \frac{\left(z' - \frac{1}{n}\right)^{l+n} \left(z' + \frac{1}{n}\right)^{l-n}}{((z'-1)^2 + S^2)^{l+2}} (1 - z')\, dz', \quad (18)$$

$$U_{\sigma,l} = B a^{5/2-l} N_{\sigma,l} S^{l-2} \int_C \frac{(z' + i\sigma)^{l+\frac{i}{\sigma}} (z' - i\sigma)^{l-\frac{i}{\sigma}}}{((z'-1)^2 + S^2)^{l+2}} (1 - z')\, dz, \quad (19)$$

das erste für die diskreten, das zweite für die kontinuierlichen Termwerte, wobei jetzt alle vorkommenden Größen außer der Integrationsvariablen reell sind.

Hier sind nun, wie in der Differentialgleichungstheorie gezeigt wird, die Integrationswege so zu wählen, daß die Bedingung

$$\int_C \frac{d}{dz} [e^{zr} (z - \tau)^{l+n+1} (z + \tau)^{l-n+1}]\, dz = 0 \quad (20)$$

erfüllt ist [mit den Bezeichnungen von (9)]. Natürlich ist der Integrationsweg zunächst für das Integral (8) zu fixieren. Offenbar genügt jeder geschlossene Integrationsweg der Nebenbedingung (20).

Für diskrete Termwerte hat (8) im Endlichen nur die Singularität $z' = -\frac{1}{n}$, eine Umkreisung dieses Punktes liefert die Laguerreschen Polynome durch Bildung des Residuums. Wie man sieht, existiert überhaupt kein anderer Integrationsweg. Den Normierungsfaktor gewinnt man am bequemsten, indem man (8) mit einem konjugiert komplexen Integral multipliziert, nach r integriert und dann die beiden Residuen auswertet. Man erhält so nach kurzer Rechnung:

$$N_{n,l} = \frac{\sqrt{a}}{4\pi} \left(\frac{an}{2}\right)^{l-1} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}.$$

Es folgt nun sofort, daß der Wert von (18) gleich ist dem Residuum an der Stelle $z = -\frac{1}{n}$, oder auch gleich der Summe der beiden Residuen für $z = 1 \pm iS$, das letztere, weil der Integrand von (18) im Unendlichen genügend stark verschwindet.

Im Falle der kontinuierlichen Eigenfunktionen hat der Integrand von (8) bzw. von (20) [und auch der von (19)] je einen Windungspunkt unendlich hoher Ordnung an den Stellen $az = \pm i\sigma$. Man kann daher die

Verbindungslinie von $+i\sigma$ nach $-i\sigma$ als Verzweigungsschnitt annehmen, auf den so definierten Riemannschen Blättern unterscheiden sich die Integranden jeweils um $e^{2\pi i\left(\pm\frac{1}{i\sigma}\right)} = e^{\pm\frac{2\pi}{\sigma}}$. Nun besitzen die Integranden von (8) und (20) Nullstellen im Negativreellunendlichen und außerdem an den Punkten $\pm i\sigma$. Daher existieren folgende Integrationswege, welche (20) genügen: Erstens eine Schleife, die, von $-\infty$ ausgehend, den Punkt $+i\sigma$ umkreist und dann nach $-\infty$ zurückkehrt. Sie heiße C_1. Damit äquivalent ist offenbar ein Weg C_1', der in $+i\sigma$ endigt, denn man kann die Schleife auf zwei solche Wege zusammenziehen, die auf verschiedenen Riemannschen Blättern verlaufen, mithin $C_1 = \left(1 - e^{\frac{2\pi}{\sigma}}\right) C_1'$. Zweitens die dazu konjugierten Wege C_2 und C_2'. (In der Fig. 2 ist der Übersichtlichkeit halber nur je ein Weg gezeichnet.)

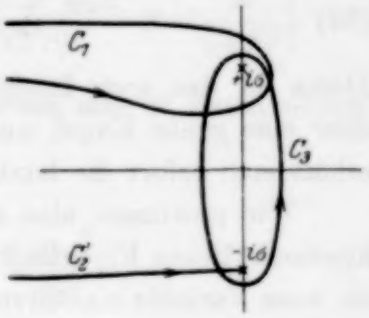


Fig. 2.

Alle anderen Integrationswege, insbesondere der Weg C_3' von $-i\sigma$ nach $+i\sigma$ oder der davon nur um einen Faktor verschiedene Umlauf C_3 um diese beiden Punkte, lassen sich aus C_1 und C_2 linear zusammensetzen. Werden alle Schleifen in positivem Sinne durchlaufen und C_1' sowie C_2' aus dem Unendlichen herkommend, so gilt:

$$C_3 = C_2 + e^{-\frac{2\pi}{\sigma}} C_1 = \frac{C_2'}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sigma}}} + \frac{e^{-\frac{2\pi}{\sigma}} C_1'}{1 - e^{\frac{2\pi}{\sigma}}}. \qquad (21)$$

C_3 bzw. C_3' ist offenbar als Summe zweier linear unabhängiger Lösungen das allgemeine Integral der Schrödingerschen Differentialgleichung und stellt die kontinuierlichen Eigenfunktionen dar. Verwenden wir nun für unser gesuchtes Integral (19) den Weg C_3, so erkennt man sofort, daß der Wert von (19) gleich der Summe der Residuen an den Stellen $1 \pm iS$ wird, denn bei einem geschlossenen Umlauf im Unendlichen verschwindet (19). Wir haben also nur noch den zu C_3 gehörigen Normierungsfaktor zu bestimmen.

Das geschieht folgendermaßen[1]: Man verlangt bekanntlich, daß pro Zeiteinheit gerade ein freies Teilchen entsteht, so daß der Fluß der Wahrscheinlichkeit durch eine sehr große das Atom umgebende Fläche gleich

[1] J. R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **41**, 268, 1927.

der Einheit wird. Oppenheimer[1] hat gezeigt, daß die so entstehende Normierung stets im Einklang ist mit den mathematischen, von Weyl aufgestellten Bedingungen der Normierung kontinuierlicher Spektren, welche jedoch nicht so speziell sind und im allgemeinen noch eine willkürliche Funktion freilassen. Der Erhaltungssatz der Wellenmechanik[2] liefert uns

$$1 = \int \frac{d}{dt} |\psi|^2 \, dV = \lim_{r=\infty} \frac{h}{4\pi m i} \int (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi)_n \, dS$$

$$= \frac{h}{4\pi m i} \lim_{r=\infty} N_{a,l}^2 r^2 \left(f(r) f'^*(r) - f'(r) f^*(r)\right). \quad (22)$$

Darin ist das erste Integral über den Raum zu erstrecken, das zweite über eine große Kugel, und da die Kugelfunktionen schon normiert sind, erhält man sofort die letzte Gleichung.

Wir gewinnen eine semikonvergente asymptotische Darstellung der kontinuierlichen Eigenfunktionen für große r, wenn wir in (8) $\xi = \tau - z$ als neue Variable einführen und über den Weg C_1' integrieren; man findet, wenn noch der letzte Faktor des Integranden in eine Reihe entwickelt wird,

$$-r^l e^{r\tau} \int_{\infty}^{0} e^{-\xi r} (-\xi)^{l+n} \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{l-n}{\nu} (2\tau)^{l-n-\nu} \xi^\nu \, d\xi$$

$$= r^{-n-1} e^{r\tau} (2\tau)^{l-n} e^{\pi i n} \Gamma(n+l+1) \left\{1 - \frac{a_1}{2\tau r} + \cdots\right\}$$

mit Hilfe des Eulerschen Integrals der Gammafunktion. Daraus erhält man das Integral über C_2', indem man zum konjugiert komplexen übergeht (d. h. n, τ durch $-n$, $-\tau$ ersetzt). Gehen wir mit dem ersten Glied dieser Entwicklung in (22) ein, so erhalten wir nach einiger Rechnung unter Benutzung einiger elementarer Funktionalgleichungen der Gammafunktion und mit Rücksicht auf (21) als Wert des Normierungsfaktors:

$$N_{a,l} = \sqrt{\frac{m}{h}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sigma}}\right)^{3/2}}{e^{-\frac{\pi}{\sigma}} \sqrt{\mathfrak{Sin} \frac{4\pi}{\sigma}}} \frac{\left(\frac{a}{2}\right)^{l+1/2}}{\sqrt{(1+\sigma^2)(1+4\sigma^2)\cdots(1+l^2\sigma^2)}}.$$

Das bisher Gesagte gilt, soweit es die Berechnung der Störungsmatrix betrifft, nur für $l \geqq 1$. Man kann jedoch die entsprechenden

---

[1] J. R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **41**, 268, 1927.

[2] M. Born, ebenda **40**, 167, 1926.

Betrachtungen für $l = 0$ im Anschluß an (16) leicht nachholen. Es kommt dann zu den beiden Residuen für $az = 1 + iS$ noch ein drittes hinzu an der Stelle $az = 1$, sonst gestaltet sich die Rechnung ganz analog.

Als Anwendung berechnen wir jetzt das Element der Störungsmatrix für den Fall $l = 1$, von dem wir später sehen werden, daß er der weitaus wichtigste ist. Indem man die Residuen in (13) ausführt, findet man nach längerer Rechnung:

$$U_{a,1} = \frac{(32\pi)^2 E e a^{3/2}\sqrt{3}\,(1+\sigma^2)}{1+2(S^2+\sigma^2)+(S^2-\sigma^2)^2} N_{a,1} \left\{ \frac{1-S^2+\sigma^2}{(2S)^4} 3 - \frac{\Re}{(2S)^3} \right\} \quad (23)$$

und entsprechend für das diskrete Spektrum, wenn man σ^2 durch $-1/n^2$ ersetzt. Dabei ist geschrieben

$$\Re + i\,3 = \left(\frac{1 + iS - \frac{1}{n}}{1 + iS + \frac{1}{n}} \right)^n = \left(\frac{1 + i(S+\sigma)}{1 + i(S-\sigma)} \right)^{\frac{i}{\sigma}}$$

$$= e^{-\frac{1}{\sigma}\operatorname{arctg}\frac{2\sigma}{1-S^2+\sigma^2}} [\cos + i \sin] \left(\frac{1}{2\sigma} \lg \frac{1+(S+\sigma)^2}{1+(S-\sigma)^2} \right),$$

in leicht verständlicher Abkürzung.

§ 4. Erste Anregungen. Was wir bisher berechnet haben, war das Matrixelement U, das in (1) eingeht. Im allgemeinen wird jedoch nicht der Ablenkungswinkel δ interessieren, der in (1) ebenfalls vorkommt, sondern der gesamte wirksame Querschnitt, der aus (1) durch Integration über δ entsteht. Nach (17) ist

$$\sin\delta\, d\delta = \frac{S\,dS}{\sigma_0 \sigma_1}. \quad (24)$$

Dabei hat S an der unteren bzw. oberen Integrationsgrenze die Werte

$$S_0 = \sigma_0 - \sigma_1, \quad S_1 = \sigma_0 + \sigma_1. \quad (25)$$

Für die diskreten Termwerte kann man wegen der Rationalität von (18) in S die Integration elementar ausführen. Das Resultat ist der Wirkungsquerschnitt $\Phi(n, l)$ für die Anregung des (n, l)-ten Quantenzustandes.

Es bietet nun keine Schwierigkeit, nach den Methoden der beiden vorausgegangenen Paragraphen die ersten dieser Funktionen explizite

auszurechnen[1]. Wir geben die ersten sechs $\Phi(n,l)$, welche für $n = 1,2,3$ entstehen:

$$\Phi(1,0) = \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{\frac{7}{3} - F_0(1+\sigma_0^2)\right\},$$

$$\Phi(2,0) = \frac{4^8}{9^5} \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{F_1\left(1+\frac{4}{9}S_1^2\right) - F_1\left(1+\frac{4}{9}S_0^2\right)\right\},$$

$$\Phi(2,1) = \frac{4^8}{9^5} \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{F_2\left(1+\frac{4}{9}S_1\right)^2 - F_2\left(1+\frac{4}{9}S_0^2\right)\right\},$$

$$\Phi(3,0) = \frac{2}{3^5} \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{F_3\left(1+\frac{9}{16}S_1\right)^2 - F_3\left(1+\frac{9}{16}S_0^2\right)\right\},$$

$$\Phi(3,1) = \frac{1}{3^3} \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{F_3\left(1+\frac{9}{16}S_1^2\right) - F_4\left(1+\frac{9}{16}S_0^2\right)\right\},$$

$$\Phi(3,2) = \frac{5 \cdot 2^2}{3^5} \pi a^2 \left(\frac{EM}{em}\right)^2 \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{F_5\left(1+\frac{9}{16}S_1^2\right) - F_5\left(1+\frac{9}{16}S_0^2\right)\right\}.$$

Die darin vorkommenden Funktionen F_i lauten:

$$F_0(x) = \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} + \frac{1}{3x^3},$$

$$F_1(x) = \frac{1}{5x^5},$$

$$F_2(x) = \lg(x-1) - \lg x + \frac{1}{x} + \frac{1}{2x^2} + \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{4x^4} + \frac{1}{5x^5},$$

$$F_3(x) = \frac{9}{5x^5} - \frac{2}{x^6} + \frac{4}{7x^7},$$

$$F_4(x) = \lg(x-1) - \lg x + \frac{1}{x} + \frac{1}{2x^2} + \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{4x^4} + \frac{1}{5x^5} - \frac{4}{3x^6} + \frac{4}{7x^7},$$

$$F_5(x) = \frac{1}{7x^7}.$$

Hierzu ist zu allererst zu bemerken, daß den Übergangswahrscheinlichkeiten mit gleichem n und verschiedenem l einzeln keine physikalische Bedeutung zukommt. Denn das Wasserstoffatom ist (wenn wir hier von der Feinstruktur absehen) hinsichtlich der l entartet. Diese Entartung wird durch das stoßende Teilchen aufgehoben (im Gegensatz zu der Entartung im m), aber nach dem Stoß ist sie wieder vorhanden und infolgedessen stellt uns $\sum_l \Phi(n,l)$ die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem zu n gehörigen Energieniveau dar. Wenn wir trotzdem die Funktionen

[1] Für die ersten drei ist dies bereits vorher von Born geschehen, Gött. Nachr. 1926, S. 146.

für verschiedene l einzeln angeschrieben haben und auch ihre numerischen Werte weiter unten einzeln angeben, so geschieht dies, um Anhaltspunkte für andere Atome zu gewinnen, bei denen die Eigenfunktion in l nicht entartet sind. Dabei bewegen sich unsere Vermutungen in einer bestimmten Richtung. Wir werden nämlich im letzten Paragraphen zeigen, daß schnelle Teilchen sich asymptotisch wie Licht verhalten, d. h. daß asymptotisch die Übergangswahrscheinlichkeiten in die optischen übergehen, sodaß also beispielsweise die optischen Auswahlprinzipien zur Geltung kommen. Wir schließen daraus, daß auch nicht allzu langsame Teilchen sich qualitativ ähnlich verhalten; so wird auch bei diesen der Übergang $\Delta l = 1$ stark überwiegen, und wir haben hierin eine allgemeine Regel, um in vielen Fällen die Größenordnung einer Elektronenstoß-Anregungswahrscheinlichkeit abzuschätzen. Diese Regel wird völlig durch die Erfahrung bestätigt, welche ebenfalls zeigt, daß die optisch erlaubten Übergänge sehr viel leichter zur Anregung gelangen als die verbotenen, worauf vor allem Bartels[1] hingewiesen hat.

Tabelle 1.

a_0	Volt	Φ (1,0)	a_0	Volt	Φ (1,0)
0,4	2,17	3,215	3	122	0,247
0,6	4,88	2,560	4	217	0,142
0,8	8,67	1,994	5	338	0,0915
1	13,53	1,542	6	488	0,064
1,5	30,5	0,854	8	867	0,036
2	54,2	0,523	10	1353	0,023

Tabelle 2.

a_0	Volt	Φ (2,0)	Φ (2,1)	a_0	Volt	Φ (2,0)	Φ (2,1)
0,866	10,17	0	0	1,6	34,6	0,077	0,619
0,88	10,48	0,060	0,188	1,7	39,1	0,068	0,596
0,9	10,97	0,0870	0,286	1,8	43,8	0,061	0,570
0,95	12,22	0,115	0,435	2	54,2	0,051	0,521
1	13,53	0,124	0,521	3	122	0,024	0,331
1,05	14,93	0,126	0,576	4	217	0,014	0,226
1,1	16,38	0,123	0,614	5	338	0,009	0,165
1,2	19,50	0,114	0,654	6	488	0,006	0,125
1,3	22,9	0,103	0,664	8	867	0,003	0,081
1,4	26,6	0,093	0,657	10	1353	0,002	0,057
1,5	30,5	0,084	0,640				

[1] H. Bartels, ZS. f. Phys. **20**, 398, 1923. Herr Bartels ist, wie er mir mitteilt, mit weiteren Experimenten über diesen Punkt beschäftigt.

Wir geben nun eine Tabelle (s. v. S.) für die numerischen Werte der ersten drei unserer Funktionen. In Fig. 3 ist der Verlauf der Kurven aufgetragen. Dabei ist Elektronenstoß angenommen: $E = e$, $M = m$. Ordinate ist der Wirkungsquerschnitt in Vielfachen der „natürlichen" Einheit πa^2. Allerdings müssen wir dazu bemerken, daß für so kleine Geschwindigkeiten unsere Rechnungen nicht mehr zuverlässig sind. Denn sie stellen die erste Näherung in einer Entwicklung nach dem Verhältnis der Störungsenergie zur Atomenergie dar, und das hat natürlich nur Sinn, solange das Teilchen nicht allzu langsam durch das Atom fliegt.

Der Wirkungsquerschnitt $\Phi(1,0)$ für die elastischen Stöße geht für kleine Geschwindigkeit zu einem endlichen Wert, natürlich können wir aus den soeben erwähnten Gründen nicht erwarten, eine Andeutung von Ramsauereffekt zu finden. Man erkennt ferner, daß für große Geschwindigkeiten die elastischen Stöße relativ selten werden gegenüber den Anregungen. Da Messungen an atomarem Wasserstoff nicht existieren, ist zum Vergleich der experimentelle Wirkungsquerschnitt von Helium eingezeichnet (nach Brode[1]). Naturgemäß mißt man nur den Gesamtquerschnitt, demnach stellt in der Figur die gestrichelte Kurve die Summe der drei anderen dar. Die höheren diskreten Anregungsstufen können hiergegen vernachlässigt werden. Nun ist, wie Sugiura[2] kürzlich zeigen konnte, beim Wasserstoff das kontinuierliche Spektrum ungefähr gerade so stark wie das diskrete; verdoppelt man daher die Funktion $\sum \Phi$, so gelangt man ganz in die Nähe des experimentellen Wertes für He. Das ist sicher alles, was man hier erwarten darf.

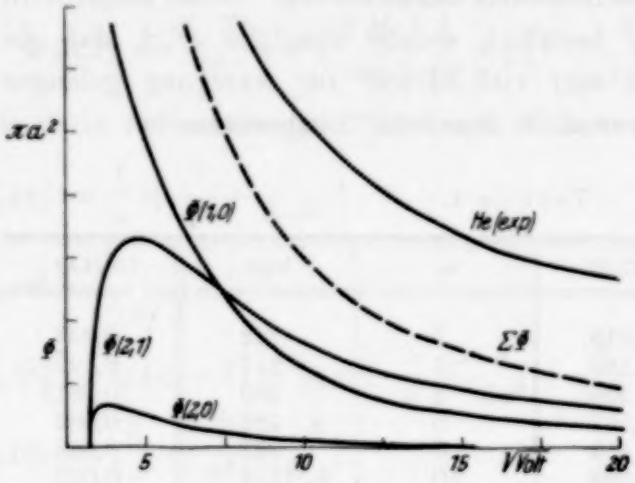


Fig. 3.

Was nun die Resonanzanregung anbelangt, so erkennt man, daß der Übergang zu $l = 0$ in der Tat beinahe zu vernachlässigen ist gegen den zu $l = 1$. Die erste Kurve erreicht ihr Maximum bei 13,5 Volt, die andere bei 24 Volt. Das stimmt gar nicht mit dem experimentellen Be-

[1] Franck-Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.
[2] Y. Sugiura, Journ. d. phys. 8, 113, 1927.

fund überein, wonach das Maximum gewöhnlich einige Zehntel Volt hinter dem Einsatz der Linie liegt. Man muß jedoch bedenken, daß wir uns hier im Gebiet des Ramsauereffekts befinden, denn wegen der Symmetrie der Störungsmatrix in der Anfangs- und Endgeschwindigkeit tritt der Ramsauereffekt auch jeweils hinter dem Einsatz einer Anregung auf. Daher ist diese Diskrepanz nicht weiter erstaunlich.

Für $\sigma_0 < \sigma_1$ gibt die Störungsmatrix Ausbeuten, welche offenbar den inversen Prozessen, d. h. den Stößen zweiter Art entsprechen. Aus den angeführten Gründen lohnt es sich nicht, auf diese näher einzugehen. Man erkennt jedoch, daß die Ausbeutefunktionen gerade dann verschwinden, wenn die Energie des Teilchens genau gleich der Anregungsenergie ist. Dieser Zug bleibt auch bei den höheren Näherungen erhalten.

Fig. 4.

Wir haben in Fig. 4 die Funktion $\sum \Phi$ an der Stelle des Einsetzens der Anregung herausgezeichnet. Man sieht den Knick der Ausbeutefunktion, der für das Franckdiagramm des Elektronenstoßes so außerordentlich charakteristisch ist; bei einem Übergang mit geringerer Wahrscheinlichkeit würde das darauf folgende Maximum gar nicht mehr deutlich zur Ausbildung gelangen.

§ 5. Schnelle Teilchen, Einzelstreuung. So bezeichnet man bekanntlich jene Streuprozesse, die etwa in der Wilsonkammer sichtbar gemacht werden und bei denen eine große Ablenkung stattfindet im Gegensatz zu jenen summarischen, mit sehr kleinen Ablenkungen verbundenen Prozessen, welche die Diffusion und allmähliche Abbremsung eines Strahles bewirken, und auf die wir im nächsten Paragraphen zu sprechen kommen. Wir erinnern an die Bedeutung der Größe K (oder $S = aK$). Nach (17) ist sie bis auf einen Faktor die geometrische Differenz der Impulse vor und nach dem Stoße. Wir betrachten also nunmehr den Fall, daß K sehr groß ist. Ein Blick auf (15) und (16) lehrt uns, daß (15) dann stets gegen (16) zu vernachlässigen ist, es wird nur $l = 0$ angeregt. Entwickelt man (16) nach negativen Potenzen von K, so findet man durch Berechnung des Residuums an der Stelle $az = 1$, daß das erste Glied für $n \neq 1$ identisch verschwindet. Wir behalten also für große K überhaupt nur die elastischen Stöße. Man findet nach kurzer Umrechnung (wie schon Born gezeigt hatte) die klassische Rutherfordsche Streuformel

$$d_\delta \Phi(1,0) \to \frac{E^2 e^2}{16\, W^2 \sin^4 \frac{\delta}{2}},$$

wo jetzt W die Energie des Teilchens bedeutet. Das Resultat, daß merklich nur elastische Stöße auftreten, ist mit einem Vorbehalt aufzunehmen. Es ist natürlich physikalisch undenkbar, daß ein Atomkern heftig davongeschleudert wird, ohne daß dadurch eine Wahrscheinlichkeit der Anregung oder Ionisation für die Elektronen entsteht. Der Fehler rührt offenbar von der Vernachlässigung der Elektronenmasse her. Man müßte, um Zusatzterme zu erhalten, welche einem Übergang entsprechen, das Problem als Dreikörperproblem ansetzen und nach dem Verhältnis Elektronenmasse zu Kernmasse entwickeln. Dann werden diese Glieder gerade bei großem K merklich werden. Unsere Störungsmatrix ist offenbar nur das nullte Glied einer solchen Entwicklung.

Eine sehr charakteristische Erscheinung ist der Resonanznenner in (23). Für große S ist er im allgemeinen von der vierten Ordnung in S. Wird jedoch $S = \sigma$, so reduziert er sich auf die zweite Ordnung. Physikalisch bedeutet dies, daß der gesamte Impulsverlust des Teilchens von dem Elektron aufgenommen wird, der Kern bleibt ganz unbeteiligt. Man hat hier das Stoßanalogon zum Comptoneffekt vor sich. Wentzel[1] hat gezeigt, daß für die Lichtmatrix ein ebensolcher Nenner auftritt. Man wird wohl vermuten dürfen, daß, wenn es möglich wäre, unser Problem in der erwähnten Weise als Dreikörperproblem streng zu lösen, in der Störungsmatrix das Produkt zweier solcher Nenner, je einer für das als frei zu betrachtende Elektron und den freien Kern auftreten würde, der letzte natürlich vom ersten um einen Faktor 2000 verschieden. Der Resonanznenner erscheint für jedes l.

§ 6. Schnelle Teilchen, Vielfachstreuung. Die klassische Theorie der Bremsung schneller Teilchen stammt von N. Bohr[2]. Kürzlich hat Gaunt[3] ausführlich gezeigt, daß dieselbe Formel sich auch auf Grund der Quantenmechanik ableiten läßt. Da sie auch mit der Erfahrung gut übereinstimmt, so dürfte sie wohl für die meisten Zwecke genügen. Die von uns nun aufzustellende Formel gibt für den Wasserstoff das strenge Resultat eines Grenzüberganges zu schnellen Teilchen.

---

[1] G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1, 1927.

[2] Phil. Mag. **25**, 10, 1913.

[3] J. A. Gaunt, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 732, 1927. Durch die Freundlichkeit von Herrn Gaunt erhielt ich das Manuskript seiner Arbeit noch vor Abschluß der vorliegenden. Es ist mir in vieler Hinsicht von großem Nutzen gewesen, manches konnte ich in die vorliegende Darstellung übernehmen und ich möchte nicht versäumen, Herrn Gaunt auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Sie enthält ebenfalls den für die Bohrsche Formel charakteristischen logarithmischen Term.

Nach (1) gilt für den Wirkungsquerschnitt gegenüber schnellen Teilchen

$$\Phi(n,l) \to \frac{8\pi^3 M^2}{h^4 \sigma_0^2} \int_{\varepsilon}^{c/\varepsilon} U U^* S\, dS \Big|_{\varepsilon \text{ klein}} \tag{26}$$

mit Rücksicht auf (24) und (25), denn es gilt $\sigma_0^2 - \sigma_1^2 = \text{const}$, da diese Größe der Anregungsenergie proportional ist. Mithin wird die untere Grenze $\sigma_0 - \sigma_1$ klein, wenn σ_0 groß wird, die obere Grenze wird groß. Für U und U^* nehmen wir zwei (natürlich voneinander ganz unabhängige) in entgegengesetzter Richtung zu durchlaufende komplexe Integrationswege. Wir dürfen nun diese Integrationen mit derjenigen nach S vertauschen, falls man nur die Wege so wählen kann, daß die Integranden von (18), (19) nirgends singulär werden. Das ist z. B. der Fall, wenn überall $\Re e\,(z') < 1$ ist, was stets erfüllt werden kann. Das Integral nach S verläuft dann also in der komplexen S-Ebene in einer überall regulären Domäne, welche sich zu beiden Seiten der reellen Achse erstreckt. Wir entwickeln nun den Integranden von (26) in eine Potenzreihe nach S, und zwar an der unteren Grenze nach positiven, an der oberen Grenze nach negativen Potenzen, und integrieren dann gliedweise. Um die Zwischenwerte des Integrals brauchen wir uns gar nicht zu kümmern, da wir jetzt den Grenzübergang zu sehr klein werdender unterer und wachsender oberer Grenze vornehmen, wobei ein Glied $\lg \varepsilon$ auftritt, das groß wird, während der übrige Beitrag des Integrals sicher endlich bleibt. Man überzeugt sich nun leicht, daß der Beitrag der oberen Grenze im Limes stets verschwindet, ebenso verschwinden (oder bleiben wenigstens konstant) alle Glieder der Entwicklung an der unteren Grenze mit einer einzigen Ausnahme: für $l = 1$ nämlich beginnt die Reihe gerade mit dem erwähnten logarithmischen Gliede. Die Gesamtausbeute wird nach (26) quadratisch klein mit wachsender Geschwindigkeit wegen des Faktors $1/\sigma_0^2$, es gilt somit im Limes

$$\Phi(n,l) \to 0 \quad \text{für } l \neq 1,$$

$$\Phi(n,1) \to \frac{3 \cdot 2^{15} \cdot \pi^5 a^8 E^2 e^2 M^2 N_{n,1}^2}{h^4 \sigma_0^2} R_{n,1} R_{n,1}^* \lg S_0;$$

dabei ist die Größe

$$R_{n,1} = \int \frac{(z-\tau)^{n+1} (z+\tau)^{1-n}}{(az-1)^5} dz$$

nichts anderes als das Matrixelement von r, wie man unmittelbar erkennt, wenn man mit Hilfe der Eigenfunktionen (6) und (8) diese Matrix bildet.

Sie ist, wie man weiß, bis auf einen Faktor mit den Einsteinschen Koeffizienten der erzwungenen Einstrahlung identisch. Wir erkennen hier die vollkommene Analogie schneller Teilchen mit Licht. Es gilt sowohl das Auswahlprinzip $\Delta l = 1$, als auch sind die Übergangswahrscheinlichkeiten den entsprechenden optischen Größen direkt proportional. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor in folgender Weise von der Geschwindigkeit abhängig:

$$\frac{\text{const}}{v^2} \lg 2\pi a \frac{\nu}{v},$$

wenn jetzt v die Geschwindigkeit und ν die Frequenz des Lichtes, das bei dem betreffenden Übergang absorbiert würde, bedeutet.

Ein schnelles Teilchen ist also vollständig äquivalent einer Lichtwelle, deren Polarisationsrichtung dabei nach § 2 die Flugrichtung des Teilchens ist.

Dies Resultat ist sehr allgemeiner Natur und so wenig von der speziellen Wahl des hier gebrauchten Modells abhängig, daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, es auch auf allgemeinere Systeme anzuwenden, wo es direkt mit der Erfahrung verglichen werden könnte.

Herrn Prof. M. Born danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde fördernde Anteilnahme während ihres Verlaufs, ferner bin ich Herrn J. R. Oppenheimer für mancherlei wertvolle Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über die statistische Reihe vom Charlierschen A-Typ und die Boltzmannsche Gleichung.

Von **Udo Wegner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 20. August 1927.)

Es wird ein Kriterium dafür abgeleitet, daß eine in x und y symmetrische Funktion $f(x, y, t_1, t_2, \ldots t_n)$ nach Hermiteschen Orthogonalfunktionen im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate am besten approximierbar ist. Dieses Kriterium kann zugleich zur Charakterisierung der Funktion $f(x, y, t_1 \ldots t_n)$ dienen. Ist dann $f(u, v, x, y, z)$ eine Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit u, v und der Raumkoordinaten x, y, z (in u und v symmetrisch), die der Boltzmannschen Differentialgleichung genügt und in u und v vom Charlierschen A-Typ ist, so wird bewiesen, daß das nur die Funktion $f = C \cdot e^{2\Phi - u^2 - v^2}$ sein kann, wobei Φ das Potential bedeutet.

In den statistischen Betrachtungen zeigt Charlier, daß statistische Reihen von heterograden oder homograden Elementen sich mehr oder weniger einer gewissen Form von Frequenzverteilung nähern, die er eine Normalkurve nennt. Er unterscheidet zwei Typen von solchen Frequenzkurven, nämlich die vom Typus A und die von Typus B. Von den ersteren nimmt er an, daß sie nach Hermiteschen Orthogonalfunktionen entwickelbar sind. Offenbar ist jedoch eine solche Entwicklung nicht gerade notwendig, sondern es genügt für die statistischen Untersuchungen nur eine möglichst gute Approximation mittels Hermitescher Funktionen. Im folgenden wollen wir ein Kriterium, das auf eine Integralgleichung führt, dafür angeben, daß eine in x und y symmetrische Funktion $f(x, y, t_1 \ldots t_n)$ ($t_\nu =$ Parameter) gerade durch die Hermiteschen Funktionen im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate möglichst gut angenähert wird. Sei nun $f(x, y, t_1, t_2, t_3, \ldots t_n)$ eine Häufigkeitsfunktion von Elementen, die durch die Koordinaten $x, y, t_1, t_2, \ldots t_n$ eindeutig bestimmt sind. f soll unter der Annahme von physikalischen Bedingungen einer gewissen Gleichung zu genügen haben, z. B. der Boltzmannschen Differentialgleichung. Man kann sich dann die Aufgabe stellen, die mögliche Verteilungs- oder Häufigkeitsfunktion $f(x, y, t_1, \ldots t_n)$ zu suchen, die im Charlierschen Sinne vom A-Typ ist, hierbei wird angenommen, daß eine Reihe vom A-Typ nur durch Hermitesche Funktionen am besten exproximierbar sei. Nehmen wir für $f(x, y, t_1, t_2, \ldots t_n)$ ein konkretes Beispiel, nämlich die Verteilungsfunktion von Sterngeschwindigkeiten im Innern eines Sternsystems, das sich im statischen Zustand befindet und in dem axiale Symmetrie herrscht, so daß $x = u$, $y = v$ die Geschwindigkeitskomponenten und $t_1 = x$, $t_2 = y$, $t_3 = z$ die

Raumkoordinaten bezeichnen. Die Verteilungsfunktion sei in u und v symmetrisch, d. h. die Geschwindigkeitskoordinaten sind unabhängig voneinander verteilt, und f in u und v vom A-Typ. f genügt dann der bekannten Boltzmannschen Gleichung. Wenden wir nun unser Kriterium für die Approximation an, so hat f außer der Boltzmannschen Gleichung noch unseren Integralgleichungen zu genügen. Dieses reicht aus, um die Form von f zu bestimmen. Es ergibt sich für $f(u, v, x, y, z)$ die Form $Ce^{2\Phi - u^2 - v^2}$, ähnlich wie sie Eddington bei seinen Untersuchungen über den Aufbau eines Sternsystems erhalten hat[1]. Φ bedeutet hier das Potential. In einer späteren Arbeit werde ich allgemeine Funktionen, die vom A-Typ sind, untersuchen, ein Kriterium wieder angeben, das ähnlich lautet wie das hier abgeleitete und dann hiervon physikalische und astronomische Anwendungen machen, z. B. die Resultate von Charlier, die er in den Untersuchungen über statistische Mechanik gegeben hat, in einfacherer Weise ableiten, sowie Verteilungsgesetze von Sternen in Sternhaufen herleiten[2].

§ 1. Kriterium für die Approximation.

1. $H_n(x)$ sei das n-te Hermitesche Polynom. Es wird durch die Funktion

$$\varphi(x, t) = e^{-t^2 + 2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)\, t^n}{n!}$$

erzeugt. Die Hermiteschen Polynome bilden ein im Hilbertschen Sinne vollständiges Orthogonalsystem. Es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) \cdot H_n(x) e^{-x^2} dx = 0, \qquad m \neq n,$$
$$= 2^n n! \sqrt{\pi}, \quad m = n.$$

---

[1] Eddington, Monthly Not. **75**, 366, 1915.

[2] C. V. L. Charlier, Statistical Mechanics. Lunds Meddelande, Ser. II, Nr. 16 (Lunds Universitets Arsskrift **13**, Nr. 5, 1915) und Lunds Meddelande, Ser. I, Nr. 70, 71 (Ark. f. Math., Astron. och Fysik **10**, Nr. 29, 1909; **12**, Nr. 13, 1917/18. Hier finden sich die oben erwähnten Untersuchungen. Charlier gibt übrigens ein Kriterium für die Entwickelbarkeit nach Hermiteschen Funktionen, das aber keinesfalls ausreichend ist. Z. B. die Funktion $F(x) \cdot \varphi(x) = \frac{\sin x}{x} \varphi(x) = e^{-x^2}$ genügt allen Bedingungen, die Charlier angibt, aber $\frac{\sin x\, e^{x^2}}{x} = \Sigma C_n R_n(x)$ [$R_n(x)$ sind hier die Hermiteschen Polynome] existiert nicht, da $C_1 = \frac{1}{2!\,1!} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin y}{y} \cdot y\, dy$ schon nicht existiert.

2. Welcher Bedingung muß die in x und y symmetrische Funktion $f(x, y)$ genügen, damit sie durch ein lineares Aggregat mit festen Koeffizienten gerade von Hermitesche Polynomen, am besten im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate, approximierbar wird?

Das lineare Aggregat wird von der Form

$$\sum_{n=1}^{N} A_n H_n(x) \cdot H_n(y) e^{-x^2-y^2}$$

sein. Wir haben dann anzusetzen:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \left[f(x, y) - \sum_{n=0}^{N} A_n H_n(x) H_n(y) e^{-x^2-y^2} \right]^2 dx\, dy.$$

J soll dann ein Minimum werden. Dazu ist notwendig, daß die erste Variation von J verschwinde:

$$0 = \delta J = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \left[f(x, y) - \sum_{n=0}^{N} A_n H_n(x) H_n(y) e^{-x^2-y^2} \right] [\delta \cdot \Phi(x, y)]\, dx\, dy,$$

$$\delta \Phi(x, y) = \sum_{n=0}^{N} A_n H_n(y) \left(\delta [H_n(x) e^{-x^2}]\right) e^{-y^2},$$

$$\sum_{n=0}^{N} A_n H_n(x) \left(\delta [H_n(y) e^{-y^2}]\right) e^{-x^2};$$

vertauscht man x mit y und beachtet, daß $f(x, y) = f(y, x)$ ist, so ergibt sich

$$0 = \tfrac{1}{2}\delta J = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \left[f(x, y) - \sum_{n=0}^{N} A_n H_n(x) H_n(y) e^{-x^2-y^2} \right] \cdot \sum_{n=0}^{N} A_n H_n(x) e^{-x^2}$$

$$\times \delta \left(H_n(y) e^{-y^2}\right) dx\, dy,$$

oder durch Integration nach x unter Beachtung der Orthogonalitätseigenschaft:

$$0 = \tfrac{1}{2}\delta J = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{n=0}^{N} A_n \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) H_n(x) e^{-x^2} dx - \sum_{n=0}^{N} A_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x) e^{-x^2} dx \right.$$

$$\left. \times H_n(y) e^{-y^2} \right] \times \delta \left(H_n(y) e^{-y^2}\right) dy,$$

und wegen der Willkürlichkeit von $\delta \left(H_n(y) e^{-y^2}\right)$ ergibt sich für die von Null verschiedenen A_n:

$$A_n H_n(y) e^{-y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(x) e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) H_n(x) e^{-x^2} dx,$$

oder wenn $H_n(x)\,e^{-x^2} = U_n(x)$ gesetzt wird:

$$U_n(y) = \frac{1}{A_n \cdot 2^n \cdot n!\,\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y)\, U_n(x)\, dx,$$

da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x)\, e^{-x^2}\, dx = 2^n\, n!\,\sqrt{\pi},$$

ist. Wird

$$\frac{1}{A_n\, 2^n\, n!\,\sqrt{\pi}} = \lambda_n$$

gesetzt, so ergibt sich:

$$U_n(y) = \lambda_n \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y)\, U_n(x)\, dx.$$

Somit gilt der Satz: Soll die symmetrische Funktion $f(x, y)$ gerade durch Hermitesche Polynome am besten nach der Methode der kleinsten Quadrate approximierbar sein, so gilt die Integralgleichung mit dem Kern $f(x, y)$, der die zu approximierende Funktion ist:

$$U_n(y) = \lambda_n \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y)\, U_n(x)\, dx,$$

wo

$$U_n(y) = H_n(y)\, e^{-y^2}$$

ist, und die A_n müssen der Beziehung

$$\lambda_n = \frac{1}{A_n\, 2^n\, n!\,\sqrt{\pi}}$$

genügen, können also nicht willkürlich vorgegeben sein.

3. Die obige Methode läßt offenbar die folgende Verallgemeinerung zu.

Welches ist die Bedingung dafür, daß eine symmetrische Funktion $f(x, y)$ gerade durch das lineare Aggregat mit festen Koeffizienten von bestimmt vorgegebenen in $a \leqq \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} \leqq b$ orthogonalen Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ sich nach der Methode der kleinsten Quadrate in $a \leqq \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} \leqq b$ am besten approximieren läßt, d. h. durch einen Ausdruck der Form: $\sum_{n=0}^{N} A_n \varphi_n(x)\, \varphi_n(y)$. Es ist:

$$\begin{matrix} a \leqq +\infty \\ b \geqq -\infty \end{matrix} \qquad A_n = \text{fest gewählt.}$$

Das Kriterium lautet dann, indem man wörtlich den Beweis wiederholt und beachtet, daß

$$\int_a^b \varphi_n(x)\,\varphi_m(x)\,dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ 1 & n = m \end{cases}$$

ist,

$$\varphi_n(y) = \lambda_n \int_a^b f(x, y)\,\varphi_n(x)\,dx,$$

$$\lambda_n = \frac{1}{A_n}.$$

Es zeigt sich also, daß eine solche Approximation nur durch solche Orthogonalfunktionen möglich ist, die Eigenfunktionen des stetigen Kernes $f(x, y)$ sind, und daß die Koeffizienten A_n nicht willkürlich vorgegeben sein dürfen, sondern es müssen die reziproken Werte der Eigenwerte sein. Die Approxination bedeutet anschaulich, daß wenn man statt der $\varphi_\nu(x)$ die $\varphi_\nu(x) + \varepsilon g_\nu(x)$ ($\varepsilon =$ kleine Zahl) einsetzt, man sich von dem Minimum von $\int_a^b \int_a^b [f(x, y) - \sum_{\nu=1}^{N} A_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)]^2\,dx\,dy$ entfernt. Gerade die Bedingung der Orthogonalität der $\varphi_\nu(x)$ gibt das scharfe Kriterium.

Wir wollen nun zeigen, daß unser zuletzt angegebenes Kriterium für die Approximation sicher erfüllt ist, wenn $f(x, y)$ die Entwicklung

$$f(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n\,\varphi_n(x)\,\varphi_n(y)$$

in $-\infty < a \leqq \frac{x}{y} \leqq b < +\infty$ zuläßt, und zwar die gleichmäßige konvergente Entwicklung. Für $f(x, y)$ die Reihe eingesetzt, ergibt:

$$\varphi_n(y) = \frac{1}{A_n} \int_a^b \sum_{n=0}^{\infty} A_n\,\varphi_n(x)\,\varphi_n(y)\,\varphi_n(x)\,dx$$

oder:

$$\varphi_n(y) = \frac{1}{A_n} \cdot A_n \int_a^b \varphi_n^2(x)\,dx\,\varphi_n(y) = \varphi_n(y),$$

was zu beweisen war.

Zu beachten ist, daß die Reihe $\sum_{\nu=0}^{\infty} A_n\,\varphi_n(x)\,\varphi_n(y)$ gar nicht zu konvergieren braucht. Wenn sie aber gleichmäßig konvergiert, so stellt sie

sicher den Kern dar. Dies beweisen wir so: Es sei $h(t)$ irgend eine in $a \leqq t \leqq b$ stetige Funktion und $g(x)$ sei quellenmäßig in der Form

$$g(x) = \int_a^b f(x,t)\,h(t)\,dt$$

dargestellt. Es sei

$$f(x,t) - \sum_{\nu=0}^{n} A_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu t = K_n(x,t)$$

gesetzt. Nach dem Schmidtschen Satze läßt dann $g(x)$ die Darstellung

$$g(x) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \varphi_i(x)$$

zu, wo $\varphi_i(x)$ die Eigenfunktionen von $f(x,y)$ und die g_i die erweiterten Fourierkoeffizienten sind. Dann ist:

$$\int_a^b K_n(x,t)\,h(t)\,dt = \int_a^b f(x,t)\,h(t)\,dt - \sum_{\nu=0}^{n} A_\nu \int_a^b h(t)\,\varphi_\nu(t)\,dt\,.\,\varphi_\nu(x)$$

oder:

$$\int_a^b K_n(x,t)\,h(t)\,dt = g(x) - \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\varphi_\nu(x)}{\lambda_\nu} \int_a^b h(t)\,\varphi_\nu(t)\,dt.$$

Nun war $g_i = \frac{1}{\lambda_i} \int_a^b h(t)\,\varphi_i(t)\,dt$ (s. Courant-Hilbert, S. 117), also

$$\int_a^b K_n(x,t)\,h(t)\,dt = g(x) - \sum_{\nu=0}^{n} g_i \varphi_i(x).$$

Da nun $\lim\limits_{n\to\infty} \sum\limits_{\nu=0}^{n} g_i \varphi_i(x)$ gleichmäßig existiert und als Grenzwert die stetige Funktion $g(x)$ hat, so ist $\int_a^b \lim\limits_{n\to\infty} K_n(x,t)\,h(x)\,dt = 0$ und wegen der Willkürlichkeit von $h(t)$ folgt $\lim\limits_{n\to\infty} K_n(x,t) = 0$,

d. h.

$$f(x,t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} A_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(t).$$

Der neue Grenzübergang war möglich, da die Reihen $\sum g_i \varphi_i(x)$ und $\sum A_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)$ gleichmäßig konvergieren.

Weiter ist zu beachten, daß, falls der Kern $= f(x,y)$ ausgeartet ist $= \sum\limits_{\nu=0}^{n} A_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)$ für $N = n$ die Funktion $f(x,y)$ die beste funktionale Approximation liefert.

4. Wir wollen die obige Approximation kurz die funktionale Approximation nennen, im Gegensatz zu der gewöhnlichen, bei der die Koeffizienten im linearen Aggregat bestimmt werden. In Verbindung mit der Hilbertschen Theorie ergibt sich der folgende Satz:

Ist $f(x,y)$ eine stetige für jedes N funktional in $a \leqq \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} \leqq b$ (a, b = endlich) durch die in $a \leqq \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} \leqq b$ orthogonalen Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ approximierbare Funktion, so ist jede Funktion $\bar{f}(x)$ nach den orthogonalen Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ entwickelbar, die sich in der Form $\bar{f}(x) = \int_a^b f(x,y)\, g(y)\, dy$ darstellen läßt. Es ist $f(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \varphi_\nu(x)$, wobei $f(x,y)$ als funktional approximativ durch $\sum_{n=0}^{N} A_n \varphi_n(x) \cdot \varphi_n(y)$ vorausgesetzt wird, und $c_\nu = A_\nu \int_a^b \varphi_\nu(t)\, g(t)\, dt$ ist. $g(t)$ ist irgend eine stückweise stetige Belegungsfunktion [$f(x,y)$ darf nicht ausgeartet sein].

Beweis: Ist $f(x,y)$ durch $\sum_{n=0}^{N} A_n \varphi_n(x)\, \varphi_n(y)$ funktional approximativ, so ist notwendigerweise

$$\varphi_n(y) = \frac{1}{A_n} \int_a^b f(x,y)\, \varphi_n(x)\, dx$$

erfüllt, so daß also $\varphi_n(x)$ die Eigenfunktionen und $\lambda_n = \frac{1}{A_n}$ die Eigenwerte des Kernes $f(x,y)$ sind. Dann gilt der Satz von E. Schmidt: Jede durch Vermittlung einer stückweise stetigen Funktion $g(y)$ in der Form $\bar{f}(x) = \int_a^b f(x,y)\, g(y)\, dy$ quellenmäßig darstellbare stetige Funktion $\bar{f}(x)$ ist nach den Eigenfunktionen von $f(x,y)$ in eine gleichmäßig und absolut konvergente Reihe entwickelbar, und es ist $c_\nu = \lambda_\nu^{-1} \int_a^b \varphi_\nu(t)\, g(t)\, dt$, wobei λ_ν die Eigenwerte von $f(x,y)$ sind. Damit ist der Satz bewiesen.

§ 2. Anwendung auf die Boltzmannsche Gleichung.

Die Boltzmannsche Gleichung im Falle der axialen Symmetrie lautet:

$$u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial v} = 0,$$

wobei $\Phi = \Phi(x, y)$ das Potential bedeutet. u, v = Geschwindigkeitskomponenten und $f(x, y, u, v)$ (symmetrisch in u, v!!) die Verteilungsfunktion. Wir wollen annehmen, $f(x, y, u, v)$ sei durch Hermitesche Funktionen approximierbar in der Form:

$$f(x, y, u, v) \approx \sum_{n=1}^{N} A_n(x, y)\, H_n(u)\, H_n(v)\, e^{-u^2 - v^2} \quad (N = \text{fest vorgegeben}).$$

Dann ist, falls wieder für $H_n(u) e^{-u^2} = u_n(u)$ gesetzt wird:

$$2^n n!\sqrt{\pi}\, A_n(x, y)\, u_n(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, u, v)\, u_n(v)\, dv.$$

Damit ist

$$2^n n!\sqrt{\pi}\, A_n(x, y) \frac{d u_n(u)}{du} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x, y, u, v}{\partial u}\, u_n(v)\, dv$$

$$2^n n!\sqrt{\pi} \frac{\partial A_n(x, y)}{\partial x}\, u_n(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x, y, u, v)}{\partial x}\, u_n(v)\, dv$$

$$2^n n!\sqrt{\pi} \frac{\partial A_n(x, y)}{\partial y}\, u_n(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x, y, u, v)}{\partial y}\, u_n(v)\, dv.$$

Weiter ist $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial v}\, dv = 0$, so daß also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial v} \right) dv$$

$$= 2^n n!\sqrt{\pi} \left[u \cdot u_n(u) \cdot \frac{\partial A_n}{\partial x} + \frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v \frac{\partial f}{\partial y}\, dv \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial u_n(u)}{du}\, A_n(x, y) \right] = 0$$

ist. Integrieren wir nach y zwischen $-\infty$ und $+\infty$ und beachten, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v \frac{\partial f}{\partial y}\, dv\, dy = 0$$

ist, so erhalten wir:

$$u \cdot u_n(u) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial A_n}{\partial x}\, dy + \frac{d u_n(u)}{du} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Phi}{\partial x} A_n\, dy = 0$$

oder

$$\frac{\frac{d\,u_n(u)}{d\,n}}{n\,.\,u_n(n)} = -\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\,A_n}{\partial x}\,d\,y}{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\,\Phi}{\partial x}\,A_n\,d\,y}.$$

Links steht eine Funktion von u allein, rechts eine solche von x. Also ist:

$$\frac{\frac{d\,u_n(u)}{d\,u}}{u\,.\,u_n(u)} = c,$$

d. h. $u_n(u) = C\,.\,e^{c\,u^2}$. Nun war $u_n(u) = e^{-u^2}\,H_n(u)$. Also folgt:

$$c = -1, \quad n = 1, \quad C = 1.$$

Demnach wird:

$$f(x, y, u, v) = A_0(x, y)\,e^{-u^2-v^2}.$$

Setzt man diesen Wert in die Boltzmannsche Gleichung ein, so ergibt sich:

$$\frac{\partial\,A_0(x,y)}{\partial x}\,u\,e^{-u^2-v^2} + \frac{\partial\,A_0(x,y)}{\partial y}\,v\,e^{-u^2-v^2} + \frac{\partial\,\Phi}{\partial x}(-2\,u)\,A_0\,e^{-u^2-v^2}$$
$$+\frac{\partial\,v}{\partial y}(-2\,v)\,A_0\,(e^{-u^2-v^2}) = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial\,A_0(x,y)}{\partial x}\,u - 2\,u\,A_0(x,y)\,\frac{\partial\,\Phi}{\partial x} = -\left[\frac{\partial\,A_0(x,y)}{\partial y}\,v - 2\,v\,A_0\,\frac{\partial\,\Phi}{\partial y}\right].$$

Links steht eine Funktion von u, x, v, nämlich $u\,.\,H(x, y)$, und rechts $v\,(\overline{H}(x, y)$. Also muß

$$H(x, y) = \overline{H}(x, y) = 0$$

sein, d. h.

$$\frac{\partial\,A_0}{\partial x} - 2\,A_0\,\frac{\partial\,\Phi}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial\,A_0}{\partial y} - 2\,A_0\,\frac{\partial\,\Phi}{\partial y} = 0,$$

welches ergibt

$$A_0 = C\,.\,e^{2\,\Phi}.$$

Somit lautet die mögliche Verteilung in unserem Falle:

$$f(x, y, u, v) = C\,.\,e^{2\,\Phi-u^2-v^2},$$

die bekannte Verteilungsfunktion.

Berlin-Dahlem, Astronomisches Recheninstitut, August 1927.

Die Struktur der Linien $K\alpha$ der Elemente Cu bis Ca.

Von **N. Seljakow, A. Krasnikow** und **T. Stellezky** in Leningrad.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1927.)

Es wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, das Auflösungsvermögen eines Vakuumspektrographen von Siegbahn zu vergrößern. Weiterhin werden einige Singularitäten besprochen, die im Bau der Linien $K\alpha$ der Elemente Ni bis Ti gefunden worden sind.

Ein eingehendes Studium jeder einzelnen Linie des Dubletts $K\alpha$ bei den Elementen Cu bis Ca bietet ein um so größeres Interesse, als es uns erlaubt, Näheres über die Natur der Linie $K\beta'$ zu erfahren. Die K-Serie der Elemente Ni bis Sc ist durch die Anwesenheit der Linie β' gekennzeichnet, die bei dem Ni zuerst erscheint und bei Ca und K verschwindet. Man könnte erwarten, daß bei derselben Elementengruppe auch die Linien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ irgendwelche Singularitäten aufweisen würden. So wurde im Jahre 1922 von Siegbahn und Dolejsek gefunden, daß bei der erwähnten Elementengruppe die Linie $K\alpha_1$ bei fallender Atomzahl immer verschwommener wird.

Um das Studium der Linien zu ermöglichen, war es unbedingt nötig, das Auflösungsvermögen des uns zur Verfügung stehenden Vakuumspektrographen von Siegbahn (Durchmesser 36 cm)[1] zu vergrößern. Die Breite des Spaltes der Röntgenröhre, mit der wir arbeiteten, betrug ungefähr 0,16 mm. Es ist bekannt, daß der lineare Abstand zwischen zwei mit einer Winkeldifferenz $\Delta\varphi$ behafteten Linien für den Vakuumspektrographen von Siegbahn $\Delta l = D\Delta\varphi$ beträgt, wo D der Summe der Abstände vom Spalt bis zum Kristall und vom Kristall bis zu der photographischen Platte gleichgesetzt werden muß. Um die Auflösung von zwei nahe aneinandergelegenen Linien zu vergrößern, konnte man nach zweierlei Art verfahren: entweder die Breite des Spaltes vermindern oder den Abstand D vergrößern. Wir griffen zu dem zweiten Mittel, indem wir die Entfernung zwischen dem Spalt und dem Kristall vergrößerten. Dazu wurde zwischen dem Spektrographen und der Röntgenröhre ein zylindrisches Rohr eingefügt, wie es aus der Fig. 1 zu sehen ist.

Die Bestimmung des Auflösungsvermögens des Spektrographen bei verschieden langen Röhren wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurden die Spektren des Dubletts Cu $K\alpha$ bei verschiedenen D photographiert.

[1] M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, S. 65, 1925.

Die Intensitätsverteilung in den Dublettlinien wurde nach den Kurven bestimmt, die mittels eines Mikrophotometers von Koch bei einer 47fachen Vergrößerung aufgenommen waren.

Anfänglich wurde bei den Versuchen ein $CaCO_3$-Kristall angewandt Es zeigte sich aber, daß eine Vergrößerung des Abstandes D kein merkliches Anwachsen des Auflösungsvermögens des Spektrographen mit sich brachte. Bei größeren D war Δl zwar auch größer, gleichzeitig wuchs aber auch die Verschwommenheit der Linien.

Bei den weiteren Versuchen wurde deshalb der $CaCO_3$-Kristall durch einen vollkommeneren ersetzt. Ein solcher ist Gips, mit dem auch alle

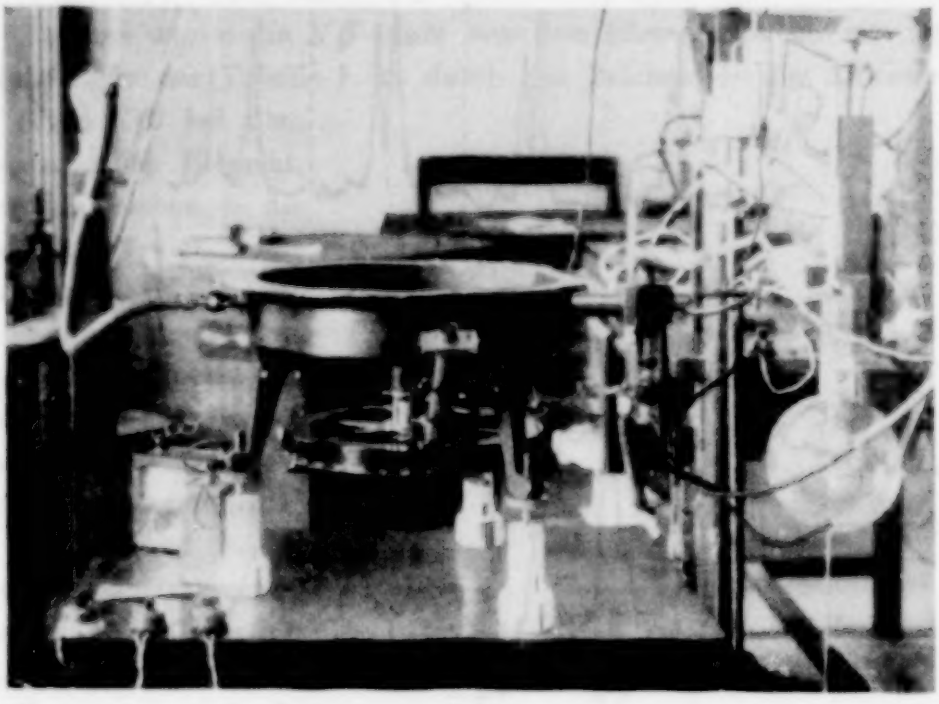


Fig. 1.

weiteren Versuche ausgeführt wurden. Die Rohrlänge betrug 9, 18, 36, 64 und 100 cm, so daß sich für D die Zahlen 45, 54, 72, 100 und 136 cm ergaben. Die Resultate der Versuche sind in den Fig. 2 und 3 angeführt. Aus der Fig. 2 ist zu sehen, daß die Linien des Dubletts Cu $K\alpha$ bei $D = 36$ cm im Spektrum der vierten Ordnung ebenso aufgelöst sind, wie im Spektrum der zweiten Ordnung bei $D = 72$ cm. Die in der Fig. 3 aufgeführten Kurven zeigen ebenfalls, daß bei der Vergrößerung des Abstandes D die Auflösung der Linien auch bedeutend größer wird. Dabei bekommen wir eine und dieselbe Auflösung, wenn wir das Spektrum der vierten Ordnung bei $D = 136$ cm oder das Spektrum der sechsten Ord-

nung bei $D = 72$ cm nehmen. Die Dauer der Exposition wächst dabei ungefähr dem Abstand D proportional an.

Die Anwendung eines solchen unsymmetrischen Spektrographen hat den Nachteil, daß die richtige Einstellung des Kristalls relativ zum Strahlenbündel auf bedeutende Schwierigkeiten stößt. Wird nämlich das Braggsche Fokussierungsprinzip verworfen, so hängt die Lage der Linie von der Einstellung des Kristalls ab. Aus diesen Gründen wurden alle

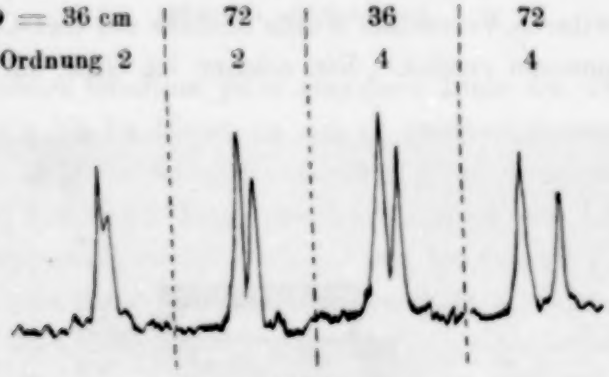


Fig. 2.

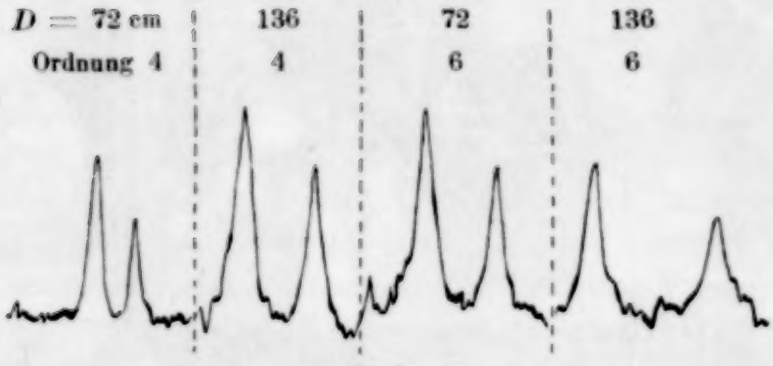


Fig. 3.

weiteren Messungen an der $K\alpha$-Linie mit einem Rohr von 64 cm Länge, d. h. mit einem Gesamtabstand D von 100 cm ausgeführt.

Die Linie $K\beta'$ bei den Elementen Cu bis K. Die ersten Linien $K\beta'$ wurden in dem fraglichen Gebiet von Hjalmar[1] aufgefunden. Darauf wurden die Wellenlängen derselben Linien von Dolejsek[2] und Dolejsek und Siegbahn[3] ausgemessen. Das Verhältnis der Intensitäten der Linien $K\beta_1$ und $K\beta'$ bei Mn wurde von Seljakow[4] und Krasnikow

[1] E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.
[2] V. Dolejsek, C. R. **174**, 441, 1922.
[3] V. Dolejsek und M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.
[4] N. Seljakow und A. Krasnikow, ebenda **33**, 601, 1925.

bestimmt. Die Natur dieser Linien wurde von Seljakow und Krasnikow[1], Ortner[2] und ganz unlängst von Coster und M. Druyvesteyn[3] erforscht.

Tabelle 1.

Element		Material	Element		Material
Cu	—	Metall	Va		
Ni	+	"	Ti	+	Metall
Co	+	"	Sc		
Fe	+	"	Ca	—	CaO
Mn	+	"	K	—	K_2CO_3
Cr	+	"			

Bei uns wurde die $K\beta'$-Linie von dem Element Cu an bis zum K verfolgt. In der Tabelle 1 ist durch das Zeichen + die Anwesenheit der Linie $K\beta'$ bei dem entsprechenden Element, durch das Zeichen — die Abwesenheit der Linie bezeichnet. Fehlt das Zeichen, so bedeutet dies, daß keine Versuche vorliegen. In der dritten Spalte ist die chemische Verbindung angeführt, in der das Element für die Untersuchung verwendet worden ist. Alle der Linie $K\beta'$ entsprechenden Messungen wurden bei $D = 36$ cm mit einem Ca CO_3-Kristall ausgeführt, wobei das Spektrum der ersten Ordnung photographiert wurde. Nur die Cu $K\beta_1$-Linie wurde im Spektrum der sechsten Ordnung mit einem Gips-

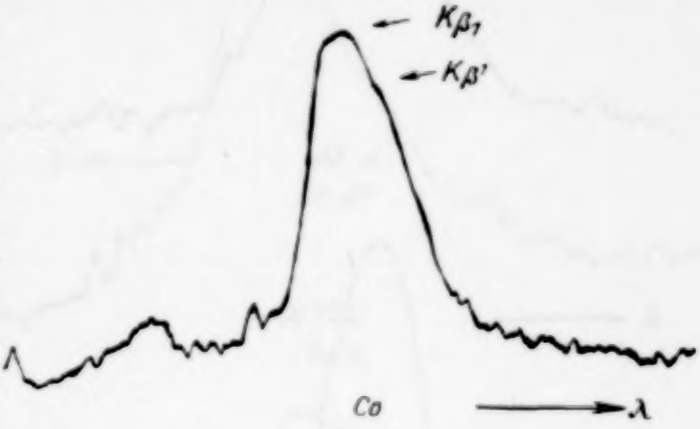


Fig. 4.

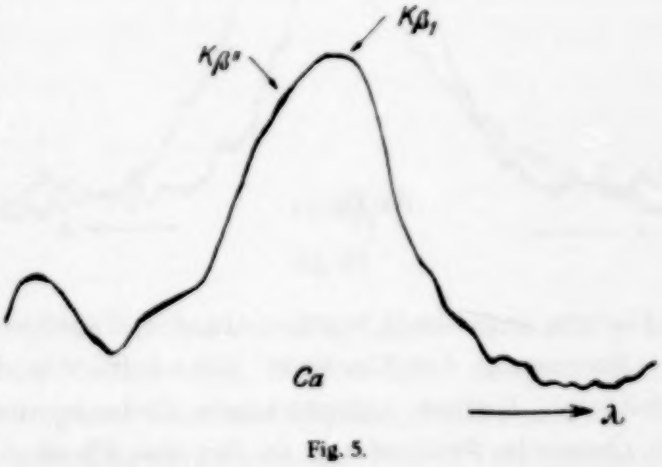


Fig. 5.

[1] N. Seljakow und A. Krasnikow, Nature, 17. April 1926.
[2] G. Ortner, Nature **117**, 823, 1926.
[3] D. Coster und M. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927.

kristall bei $D = 136$ cm aufgenommen. Diese letzte Aufnahme zeigt, daß in der Nähe der Linie Cu $K\beta_1$ keine einzige Linie anwesend ist, deren Wellenlänge sich von derjenigen der Cu $K\beta_1$-Linje um mehr als 0,5 X-E. unterscheidet. Diesem maximalen Unterschied entspricht ein $\Delta l = 0{,}35$ mm. Die Linie $K\beta'$ erscheint beim Ni, ist bei allen niedriger liegenden Elementen vorhanden und verschwindet beim Ca. Beim K ist die $K\beta'$-Linie ebenfalls nicht vorhanden. In der Fig. 4 ist die Co $K\beta_1$-Linie, in der Fig. 5 die Ca $K\beta_1$-Linie angeführt, die mittels des Kochschen Mikrophotographen bei 7facher Vergrößerung aufgenommen worden sind.

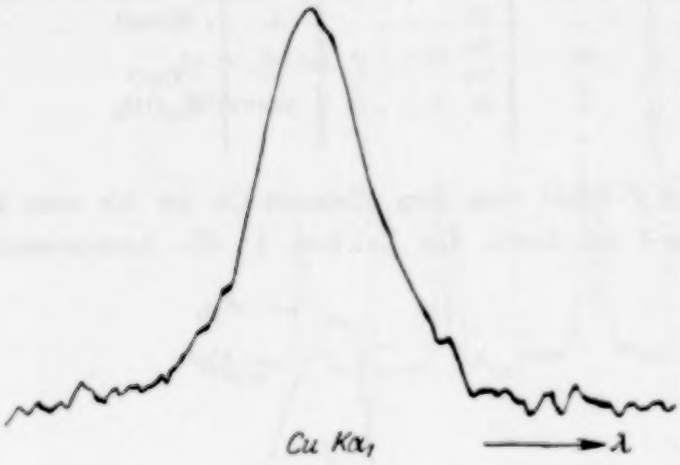


Fig. 6.

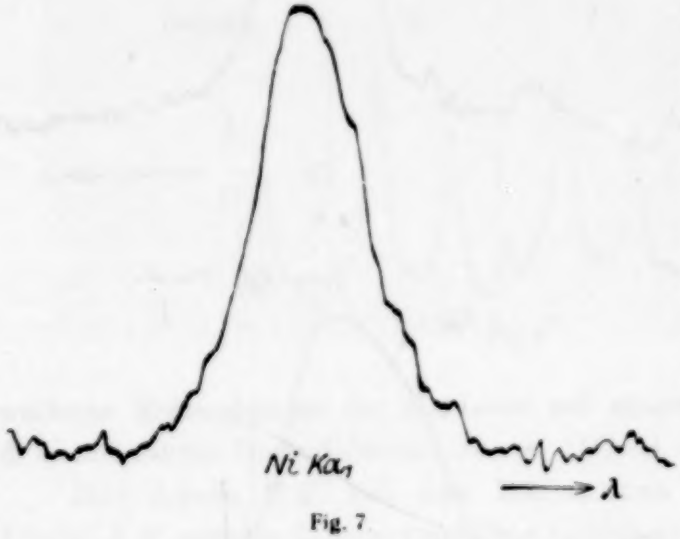


Fig. 7

Die Linie des $K\alpha$-Dubletts bei den Elementen Cu bis Ca. In Fig. 6 bis 12 ist eine Reihe von Kurven wiedergegeben, die Spektralaufnahmen entsprechen, welche mit einem Gipskristall bei $D = 100$ cm aufgenommen worden sind. Die Kurven geben die Intensitätsverteilung wieder, wobei die Vergrößerung überall 47fach war, außer der Fig. 10, wo eine bloß 7fache Vergrößerung angewandt wurde. In der Tabelle 2 enthält die erste Spalte die Benennung des Elements, die zweite die den in Fig. 6 bis 12 gezeichneten Kurven entsprechende Ordnung des Spektrums, die dritte die chemische Verbindung, in der das Element untersucht wurde. Aus dem angeführten Material lassen sich einige Schlüsse über die Struktur der $K\alpha_1$-Linien in dem uns interessierenden Gebiet ziehen. Während die Cu $K\alpha_1$-Linie vollkommen symmetrisch ist, wird dieselbe Linie

vom Ni an einerseits verschwommen, und zwar nach der Seite der größeren Wellenlängen hin. Am schärfsten ist diese Asymmetrie bei Fe,

Tabelle 2.

Element	Ordnung	Material	Element	Ordnung	Material
Cu	6	Metall	Cr	6	Metall
Ni	6	„	Ti	4	„
Co	6	„	Ca	4	CaO
Fe	6	„			

Mn und Cr ausgedrückt. Bei dem Ti ist sie kaum merklich und verschwindet vollkommen (nach der Seite der größeren Wellenlängen) beim Ca. Auch folgende Erscheinung ist beachtenswert: Während bei dem $K\alpha$-Dublett bei den Elementen Cu, Ni, Co und Fe die beiden Linien in den Spektren der sechsten Ordnung vollkommen aufgelöst sind, erweisen sie sich in derselben Spektralordnung bei den Elementen Mn und Cr als unvollkommen aufgelöst. Bei den Elementen Ti und Ca in den Spektren der vierten Ordnung sind sie wieder vollkommen aufgelöst. Denselben Charakter trägt auch die Struktur der Linie $K\alpha_2$. Da sie aber zweimal weniger intensiv ist als die Linie $K\alpha_1$, ist bei ihr der oben beschriebene Effekt minder scharf ausgeprägt als bei der $K\alpha_1$-Linie. Beachtet man, daß die Energiedifferenz der beiden dem Dublett $K\alpha$ entsprechenden Niveaus beim Fe 13 Volt beträgt, so kann man die Energiedifferenz, die die Verschwommenheit der Linie Fe $K\alpha_1$ verursacht, auf 1 bis 2 Volt schätzen[1].

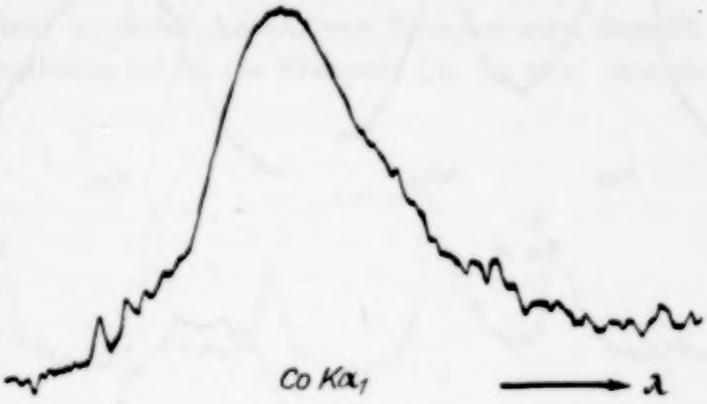


Fig. 8.

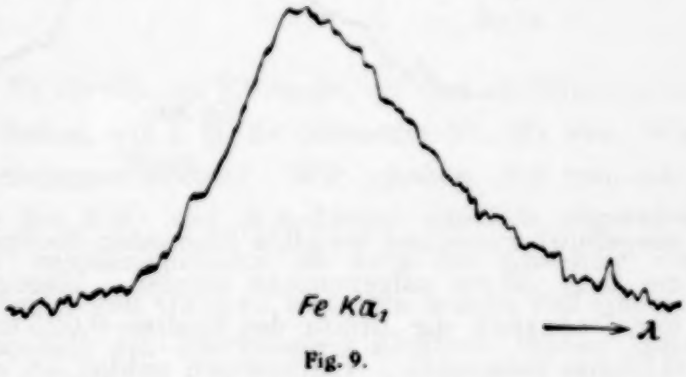


Fig. 9.

[1] Um günstige Bedingungen für die Beobachtung der Struktur der $K\alpha$-Linien zu schaffen, muß eine längere Exposition angewandt werden, als für eine bloße Bestimmung ihrer Wellenlängen.

Besprechung der Resultate. Zuerst wollen wir auf die Umstände hinweisen, die Siegbahn und Dolejsek bei ihren oben erwähnten Versuchen zu negativen Resultaten führen konnten. Unseren Versuchen entspricht nämlich eine Dispersion, welche die von Siegbahn und Dolejsek angewandte achtmal übertrifft. Wir benutzten bei unseren Messungen Gipskristalle und untersuchten bei den Elementen Cu, Ni, Co, Fe und Cr die Spektren der sechsten Ordnung, bei Ti und Ca diejenigen der vierten Ordnung, wobei ein Abstand D von 100 cm gewählt wurde, während die Versuche von Siegbahn und Dolejsek mit Calcitkristallen

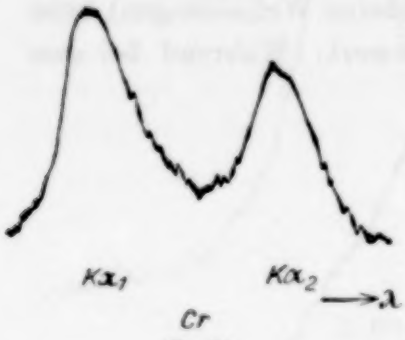


Fig. 10

Fig. 11.

Fig. 12.

ausgeführt waren und bei allen Elementen die Spektren der ersten Ordnung bei $D = 36$ cm aufgenommen wurden. Dagegen betrug bei Siegbahn und Dolejsek die Breite des Spaltes 0,025 mm, wogegen sie bei uns 0,16 mm ausmachte. Vollkommen unklar ist es, ob bei den Versuchen von Siegbahn und Dolejsek eine gänzliche Auflösung der Dublettlinien $K\alpha$ des Fe und der anderen benachbarten Elemente erzielt wurde. Bei unseren Versuchen hingegen sind, wie es die in Fig. 13 und 14 angeführten, mittels des Kochschen Mikrophotographen bei 7facher Vergrößerung ermittelten Kurven zeigen, die $K\alpha$-Dubletts bei den Elementen Cu, Ni, Co und Fe vollkommen aufgelöst, so daß wir das Recht haben, von der Struktur jeder einzelnen Linie zu sprechen.

Da das Auftreten der Linie $K\beta'$ und einer einseitigen Verschwommenheit der Linien des $K\alpha$-Dubletts bei einer und derselben Elementengruppe beobachtet wird, ist es äußerst wahrscheinlich, daß die diesen beiden Erscheinungen zugrunde liegenden Mechanismen eine und dieselbe Ursache haben.

Nachdem die vorliegende Arbeit schon beendet war, wurde uns die Untersuchung von I. H. van der Tuuk[1] bekannt, der bei den $L\alpha$-Linien der Elemente Ni, Co, Fe ähnliche Gesetzmäßigkeiten beobachtete, wie wir sie bei den $K\alpha$-Linien derselben Elemente gefunden hatten.

Es kann die Vermutung ausgesprochen werden, daß zwei verschiedene Typen von normalen Röntgenspektren existieren können. Der erste Typ ist derjenige, bei dem jede Spektrallinie einfach ist, der zweite, bei dem jede Spektrallinie aus einer größeren Anzahl von Komponenten besteht. Der erste Typ der Spektrallinien ist für die Elemente Cu, Zn usw. charak-

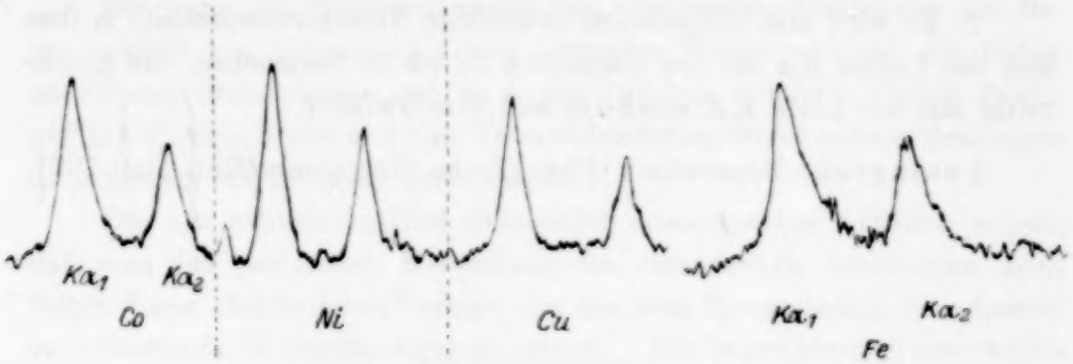


Fig. 13.

Fig. 14.

teristisch, der zweite für die chemischen Elemente, die eine unvollkommene innere Elektronenschale haben, wie z. B. die Elemente Fe, Mn usw. Wie könnte man diese Erscheinungen deuten? Wir glauben, daß von einer relativistischen Deutung der $K\beta'$- und $K\beta_1$-Linien gänzlich abgesehen werden muß. Ziemlich unwahrscheinlich ist auch die Annahme von Wentzel, die späterhin auch von Ortner vertreten wurde, daß eine unvollendete M-Elektronenschale ein überflüssiges Elektron binden kann. Die negativen Resultate der Versuche von Coster[2], mit Gd, und Seljakow und Krasnikow, die es versuchten, Absorptionslinien aufzufinden, welche ihrer Wellenlänge nach mit der Linie $K\beta'$ identisch wären, sprechen gegen die Annahme, daß $K\beta'$ eine Linie des Funkenspektrums ist. Nur die Einführung irgend einer besonderen Hypothese könnte es ermöglichen,

[1] I. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **41**, 326, 1927.
[2] D. Coster, ebenda **25**, 98, 1924.

zu begreifen, warum ein aus der K-Schale emittiertes Elektron von denjenigen Elementen, die unvollendete innere Elektronengruppen haben, nicht gebunden wird.

In dem unlängst veröffentlichten Aufsatz von Coster und Druyvesteyn ist, wie uns scheint, eine bessere Erklärung dieser Erscheinungen vorgeschlagen worden. Coster und Druyvesteyn nehmen an, daß bei den Elementen mit unvollkommenen inneren Elektronenschalen die normalen Spektren Multiplettspektren sind, während bei den übrigen Elementen die normalen Spektren, wie bekannt, Dublettspektren sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Methode beschrieben, die es ermöglicht, das Auflösungsvermögen eines Vakuumspektrographen von Siegbahn bedeutend zu vergrößern.

2. Es wird eine Singularität (einseitige Verschwommenheit) in dem Bau der Linien $K\alpha$ bei den Elementen Ni bis Ti besprochen, die gleichzeitig mit der Linie $K\beta'$ erscheint und verschwindet.

Leningrad, Sosnowka 2, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, Juni 1927.

Der gegenwärtige Stand der Frage über die Existenz von Ladungen kleiner als das Elektron.

Von **F. Ehrenhaft** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927.)

Aus den gesamten bisher vorliegenden Geschwindigkeitsmessungen an denselben submikroskopischen Pk verschiedener Dichten (von 0,9 bis 19,2) bei verschiedenen Gasdrucken folgt, daß die einzelnen Pk untersucht bis zur Größe $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm Kugelgestalt und normale Dichte haben. Die Ladungen dieser Pk sind vielfach kleiner als die des Elementarquantums der Elektrizität. Die Fehlerbestimmung wurde durchgeführt und beweist, daß die kleinen Ladungen nicht durch die Beobachtungsfehler bedingt sein können.

Die Serie der Untersuchungen zur empirischen Festlegung der Beweglichkeit von kleinen in Gasen bewegten Materieteilchen, die bisher an Flüssigkeitströpfchen und an festen Teilchen mittlerer Dichte durchgeführt wurden, findet nun eine Vervollständigung durch neuere Messungen an schweren metallischen Probekörpern[1].

Die aus meinem Institut demnächst erscheinenden Arbeiten zeigen, daß man bei geeigneter Herstellung im elektrischen Lichtbogen auch Silber-[2] und Goldteilchen[3] erhält, die das vom theoretischen Standpunkt zu erwartende Widerstandsgesetz liefern. Die experimentell ermittelten Konstanten liegen durchweg innerhalb der von der Theorie geforderten Grenzen. Die Beobachtungsgenauigkeit gestattet zu zeigen, daß alle

Tabelle 1.

Substanz	σ	$A^2\sigma$	A	Radienintervall $a \cdot 10^5$ cm	$e \cdot 10^{10}$, elst. E.[4]	n
Öl ×	0,93	0,82	0,93	3,59 — 11,52	4,67	21
Thoulet- × } Lösung {	3,01	3,04	1,00	1,96 — 4,21	3,75	7
Rohrbach- ○ } Lösung {	3,50	3,90	1,05	1,13 — 3,25	3,26	17
Se_I ×	4,26	4,35	1,01	1,30 — 3,72	2,80	26
Se_{II} ×	4,26	3,89	0,95	3,19 — 5,55	2,56	5
Se_{III} ○	4,26	4,02	0,97	1,08 — 3,34	1,49	17
Ag ○	10,5	12,15	1,07	1,12 — 4,08	1,13	21
Au ×	19,18	19,19	1,00	0,83 — 1,80	1,04	24

[1] Vgl. F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **39**, 603, 1926.

[2] O. Trauner, ZS. f. Phys. im Druck.

[3] M. Slopkowitzer, wird ebenda in Druck gebracht werden.

[4] Kleinste an der betreffenden Substanz gemessene Ladung.

beobachteten Konstanten A innerhalb eines beträchtlich kleineren Intervalls, nämlich zwischen 0,93 bis 1,07 schwanken. Die Größen der experimentell ermittelten Konstanten des Widerstandsgesetzes für diese zwei Teilchenarten schmiegen sich eng an die bereits bekannten Werte der Konstanten der bereits untersuchten Materialien an.

Die obige Tabelle bringt die nun vervollständigten Resultate der gesamten Untersuchungen über die Gültigkeit des Widerstandsgesetzes an Einzelteilchen der Radiengrößen bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm. Zur Erläuterung dient die Fig. 1, in der als Beispiel die Messungsergebnisse an einem Goldteilchen angeführt sind. Die zusammengehörigen Werte der mittleren freien Weglänge l und der Geschwindigkeit u legen eine Gerade fest, deren Achsenabschnitte α und Neigung β durch Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen wurden.

Da bekanntlich für die Beweglichkeit die Beziehung

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left\{1 + A\frac{l}{a}\right\}$$

gilt, so ergibt sich die Bedeutung der obigen Koeffizienten, wenn man die angreifenden Kräfte berücksichtigt,

$$eB = u$$
$$mgB = v$$

zu $$\alpha = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu\mathfrak{E}^{\times}} \cdot a^2, \qquad \beta = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu\mathfrak{E}^{\times}} A \cdot a$$ [1].

Daraus ergeben sich die Größen $A^2\sigma$ und $\frac{e}{A}$ zu

$$A^2\sigma = \frac{9}{2} \cdot \frac{\mu}{g} \cdot \mathfrak{E}^{\times} \cdot \frac{\beta^2}{\alpha}$$

und

$$\frac{e}{A} = 6\pi\mu\frac{\alpha^2}{\beta}.$$

In der obigen Tabelle sind nun die Mittelwerte dieser sich unmittelbar aus der Evakuierung ergebenden Größe für alle bis jetzt behandelten Materialien angegeben. Die Anzahl der zur Mittelwertsbildung verwendeten Teilchen ist in der Kolonne unter n angegeben. Vergleicht man nun die molaren Dichten der Materialien, die sich von 0,9 (Öl) bis 19,2 (Gold) erstrecken, mit den Produkten $A^2\sigma$, so tritt die genaue Proportionalität dieser Größen auffallend hervor. Ein Bild davon gewinnt

[1] Bezüglich der Bedeutung der obigen Bezeichnungen siehe z. B. F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.

man, wenn man im Diagramm als Abszisse die Dichte σ, als Ordinate $A^2\sigma$ aufträgt. In der Fig. 2 ist diese Gesetzmäßigkeit veranschaulicht. In der oberen Tabelle und in Fig. 2 sind die durch gewöhnliche Mittelwertsbildung gewonnenen mittleren $A^2\sigma$ durch Kreise, die mit Berücksichtigung der Gewichte der Einzelmessungen gerechneten durch Kreuze angedeutet.

Den hier angeführten Resultaten liegen Messungen an insgesamt 140 Probekörpern verschiedener Dichten von 0,9 bis 19,2 mit 32000 Einzelbeobachtungen zugrunde. Zieht man somit aus der Proportionalität zwischen der Dichte σ und den Produkten $A^2\sigma$ den Schluß, daß die auf verschiedene Arten erzeugten Einzelteilchen normale Struktur und Dichte

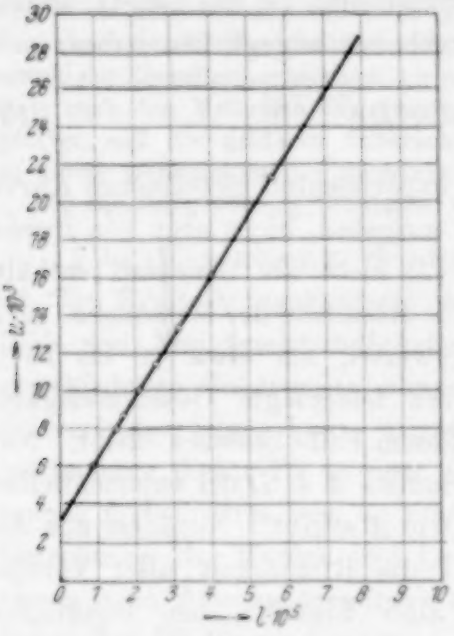


Fig. 1.

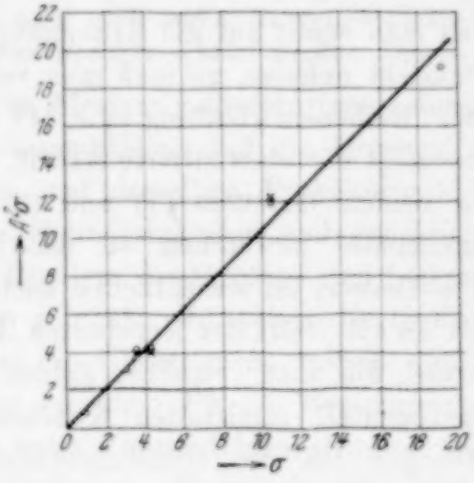


Fig. 2.

haben, so ergeben sich die Konstanten des Widerstandsgesetzes, die ebenfalls in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Sie liegen im Intervall 0,93 bis 1,07, weisen somit kleinere Schwankungen auf, als durch die einschränkenden Bedingungen der Theorie festgelegt werden können. Der Mittelwert aller Resultate ergibt sich zu 1,02, der in Anbetracht der sehr großen dafür verwendeten Statistik mit einem sehr geringen Fehler, der nicht einmal 0,5 % betragen dürfte, behaftet ist.

Die genau durchgeführte Fehlerrechnung bringt die nachfolgende Abhandlung von E. Wasser, auf welche hiermit verwiesen wird. Da die dort behandelten Selenprobekörper die Größen der im allgemeinen auch an den übrigen Substanzen gemessenen Probekörper haben, so können die dort angegebenen Fehler als typisch bezeichnet werden.

Der Ausgleich der Beobachtungen kann nur nach einem bekannten Gesetz vorgenommen werden. Theoretisch weiß man, daß für $a \gg l$ das Cunninghamsche Gesetz gilt:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left\{1 + A\frac{l}{a}\right\}, \tag{1}$$

für $a \ll l$ hingegen

$$B = \frac{A'l}{6\pi\mu a^2} \qquad A' > A. \tag{2}$$

Das strenge theoretische Widerstandsgesetz muß diese beiden Formeln als Grenzfälle enthalten. Die einfachste Form, die das leistet und die mit den bekannten Erfahrungen gut übereinstimmt, ist das Gesetz, an das auch Knudsen-Weber ihre Messungsergebnisse angeglichen haben:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left\{1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-e\frac{a}{l}}\right)\right\}. \tag{3}$$

Will man somit auf die Krümmung der experimentell gewonnenen Kurve Rücksicht nehmen, so muß man von (3) ausgehen, nicht aber von irgend einer Reihenentwicklung, die (1) oder (2) nicht als Grenzfall enthält. Nun zeigt die oben zitierte Arbeit, daß die Resultate der Messungen, nach den beiden Gesetzen (1) und (3) ausgewertet, um etwa 10 bis 15% voneinander abweichen, so daß die eben festgelegte Gesetzmäßigkeit ($A^2\sigma$-Gesetz) im wesentlichen auch in diesem Falle bestehen bleibt. Nur tritt an die Stelle der Konstanten A die Summe $A + D$ der exponentiellen Formel, die auch denselben Zahlenwert wie A ergibt. Nachdem nun die experimentell ermittelten Konstanten A die Richtigkeit aller Voraussetzungen für die Größenbestimmung aller Einzelteilchen bestätigten (Dichte, Kugelgestalt), so können unter Benutzung der ausgeglichenen A die Ladungen der Probekörper berechnet werden. Die jeweils kleinsten Ladungen sind in der Tabelle angegeben. Insbesondere tritt der Wert $1 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. an Goldteilchen zu wiederholten Malen auf und ist nach der umfangreichen Statistik jederzeit reproduzierbar. Diese kleinen Ladungen können aber, wie die nachfolgende Arbeit von E. Wasser beweist, weder durch Fehler der Beobachtungen noch durch Abweichungen von der normalen Struktur (Kugelgestalt und Dichte) gedeutet werden.

Universität Wien, August 1927.

Die Fehlerbestimmung der Ehrenhaftschen Methode zur Ermittlung kleinster Ladungen an einzelnen Probekörpern.

Von **E. Wasser** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1927.)

Die Tatsache, daß bis jetzt an mehreren Materialien, für welche die Evakuierungsmethode die richtigen Konstanten des Widerstandsgesetzes geliefert hat, größere Abweichungen von der Elektronenladung gemessen wurden, ergibt die Notwendigkeit, die den Beobachtungen anhaftenden Fehler zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden neuere Messungen an Selenteilchen der Radiengrößen von 1.10^{-5} bis 3.10^{-5} cm unternommen und diese zunächst an ein lineares Gesetz, sodann auch an eine exponentielle Funktion angeglichen. Die dadurch bedingten mittleren Fehler sowohl der Einzelbeobachtungen, als auch deren Mittelwerte werden nun zum ersten Male nach den Methoden der Ausgleichsrechnung bestimmt. An Hand dieser wird gezeigt, daß die größeren Unterschreitungen der Elektronenladung weder durch zu kleine Genauigkeit der Beobachtungen, noch auch durch die verschiedene Art der zur Ausgleichung benutzten Widerstandsformeln erklärt werden können.

§ 1. Einleitung. Seitdem es im hiesigen Laboratorium gelungen ist, die Evakuierungsmethode derart auszubilden, daß die Messung der Fall- und Steiggeschwindigkeiten ein und desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken ohne große Schwierigkeiten und erheblichen Zeitverlust erfolgen kann, wurde das Problem der Größen- und Ladungsbestimmung dieser Pk in neue Bahnen gelenkt. Je weiter die Beobachtungen fortschritten, um so klarer trat die Überzeugung zutage, daß die Berechnung der Radien und Ladungen einzelner Pk aus Messungsergebnissen beim Atmosphärendruck allein unter Zugrundelegung irgend eines bekannten Widerstandsgesetzes illusorisch sei. Es ergab sich vielmehr die Notwendigkeit, für jede Substanz das Widerstandsgesetz experimentell zu ermitteln und die Radien, sowie Ladungen bloß jener Pk als richtig bestimmt zu betrachten, deren individuell gemessene Konstanten A in die von der Theorie geforderten und vom Experiment bestätigten Grenzen hineinfallen.

In der Folge wurden auf dem Wege der Evakuierung von mehreren Beobachtern die Widerstandsgesetze für kleine Tröpfchen von Öl[1] (Dichte 0,93), Kaliumquecksilberjodid[2] (Dichte 3,01), Bariumquecksilberjodid[3] (Dichte 3,50) und für feste Selenteilchen[4] (Dichte 4,26) aufgestellt.

[1] J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.
[2] F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926.
[3] M. Reiss, ebenda **39**, 623, 1926.
[4] H. Trebitsch, ebenda **39**, 607, 1926.

Eine genügend große Statistik ergab für diese Probekörper verschiedener Dichte nahezu gleiche Konstanten A. Die geringen Schwankungen derselben von Teilchenart zu Teilchenart können fast durchweg auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden und sind nicht größer, als die Schwankungen der A an Teilchen desselben Materials.

Eine Ausnahme in der Serie der Substanzen, die das richtige Widerstandsgesetz liefern, bilden bis jetzt bloß die durch Verdampfen erzeugten Probekörper von Quecksilber[1] und Gold[2]. Die Evakuierung ergab für dieselben zum Teil viel zu kleine Konstanten A (bis 0,2), zum Teil auch die normalen Werte ($A \backsim 1$), je nach der Herstellungsart der Teilchen. Da die Methode selbst keinen Anhaltspunkt für die Erklärung dieser Anomalien gibt, so muß man zunächst annehmen, daß für die auf oben erwähntem Wege erzeugten Quecksilber- und Goldteilchen kein einheitliches Widerstandsgesetz existiert. Gleichwohl könnte man aber die Größen derjenigen Probekörper von Hg und Au, welche bei der Evakuation die normalen Konstanten A liefern, als reell ansehen. Die Untersuchungen über die Möglichkeit der Herstellung einheitlicher Hg- und Au-Teilchen sind im Gange und dürften bald zu einer Lösung dieser Frage führen.

Nachdem nun das Problem der Größenbestimmung an den oben erwähnten Substanzen gelöst ist, kann über die Richtigkeit der Ladungsbestimmung kein Zweifel mehr bestehen. Denn die Ladung der Probekörper ergibt sich aus der Beziehung

$$eE^* = mg, \tag{1}$$

wobei $E^* = \frac{v_f}{v_f + v_s} \cdot E$ eine gemessene Größe ist und das Gewicht, nach dem oben Gesagten, als richtig bestimmt zu betrachten ist.

Die nach dem experimentell ermittelten Widerstandsgesetz berechneten Ladungen geben kein einheitliches Bild. Einerseits werden an Öl- und Kaliumquecksilberjodidtröpfchen Ladungen gefunden, die fast immer in der Höhe des elektrischen Elementarquantums liegen. Andererseits wiesen aber die Tröpfchen von Bariumquecksilberjodid und die Selenteilchen Ladungen auf, die vielfach kleiner als $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten sind und die diesen Wert sogar bis zu 30 % unterschreiten.

Diese Unterschreitungen können nunmehr nicht auf Unregelmäßigkeiten in der Beschaffenheit der Teilchen selbst zurückgeführt werden.

[1] J. Mattauch, l. c.
[2] F. Ehrenhaft und E. Wasser, l. c.

Wollte man also die Existenz solcher Ladungen, die kleiner als das Elektron sind, nicht zugeben, so wäre man gezwungen, diese Abweichungen den Beobachtungsfehlern, die der Methode anhaften sollen, zuzuschreiben.

Bis jetzt liegt keine Fehlerschätzung der Evakuierungsmethode vor. J. Mattauch hat keine Fehlergrenzen seiner Ladungen angegeben, da „der Grad der Genauigkeit für den Wert der inneren Reibung von Stickstoff nicht bekannt ist“ [1]. Nun handelt es sich aber bei der Bestimmung der Fehler einer Methode hauptsächlich nicht darum, mit welchem Fehler irgend eine Konstante behaftet ist, die ja ohnehin nur den Mittelwert der Beobachtungen nach der einen oder anderen Seite verschieben kann. Auch kann die Unsicherheit im Werte für den Reibungskoeffizienten des Stickstoffs höchstens 1 % betragen. Es ist vielmehr von Wichtigkeit, zu wissen, wie genau die Einzelbeobachtungen sind, aus denen der Mittelwert gebildet wird. Denn diese sind für die Berechnung der einzelnen Radien und Ladungen der Probekörper maßgebend.

Es wird somit für die Frage der Existenz von Ladungen, die kleiner als das Elektron zu sein scheinen, von Wichtigkeit sein, wenn im folgenden zum ersten Male der Versuch gemacht werden wird, eine genaue Fehlerbestimmung der Methode zur experimentellen Ermittlung des Widerstandsgesetzes zu entwickeln.

§ 2. Über die Gültigkeitsgrenzen des theoretisch abgeleiteten Widerstandsgesetzes. In der letzten Zeit haben mehrere Autoren sich mit dem Problem befaßt, die Stokes-Cunninghamsche Beziehung für die Beweglichkeit kleiner in Gasen bewegter Kugeln, die für die genaue Größenbestimmung submikroskopischer Teilchen bisher als einzige in Betracht kommt, theoretisch zu begründen [2]. Die strenge Durchführung der Rechnung gelang jedoch nur für die zwei Grenzfälle — im Vergleich mit der mittleren freien Weglänge der Moleküle — sehr kleiner und sehr großer Radien. Für diese beiden Fälle ergaben sich auf verschiedenen Wegen unter Zugrundelegung der hydrodynamischen Grundgleichungen und des gastheoretischen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes übereinstimmende Resultate.

Im Falle, daß der Radius der Kugel klein ist gegen die freie Weglänge, $a \ll l$, erhält man — unter der Annahme, daß das Teilchen

[1] J. Mattauch, l. c. S. 462.

[2] P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1919; ebenda **61**, 665, 1920; P. S. Epstein, Phys. Rev. **2**, 22, 1, 1923; Th. Sexl, Ann. d. Phys. **81**, 855, 1926.

keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle ausübt, die somit eine Maxwellsche bleibt — für die Beweglichkeit die Beziehung

$$B = \frac{(A + D)l}{6\pi\mu a^2}. \tag{2}$$

Der Koeffizient $A + D$ nimmt je nach den Annahmen über die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit dem Teilchen verschiedene Werte an. So faßt z. B. Epstein die Resultate seiner Überlegungen über die möglichen Arten der Reflexion der Gasmoleküle an der Oberfläche der Kugel in der Form: $A + D = \frac{1{,}575}{\delta}$ zusammen. Dabei ist δ ein Zahlenfaktor, der für elastischen Stoß gleich 1 ist und für verschiedene Arten der diffusen Reflexion Werte um 1,4 annimmt. Dementsprechend ergeben sich für $A + D$ Werte zwischen 1,091 und 1,575. Unter der speziellen Annahme, daß die an die Oberfläche des Teilchens anprallenden Moleküle die Temperatur desselben teilweise oder ganz annehmen, erhält Epstein für den Fall einer teilweise diffusen Reflexion für $A + D$ den wahrscheinlichsten Wert 1,164[1].

Im Falle, daß die Radien der Teilchen im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle sehr groß sind, $a \gg l$, so daß man die Quadrate von l/a gegen die ersten Potenzen vernachlässigen kann, gilt für die Beweglichkeit die für die Größenbestimmung kleiner Probekörper mehrfach benutzte Formel

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right). \tag{3}$$

Dabei bedeutet $Al = \gamma$ den sogenannten Gleitungskoeffizienten, d. i. das Verhältnis der inneren Reibung des Gases zur äußeren Reibung. Für Al erhielt man sowohl auf experimentellem, als auch auf theoretischem Wege die Beziehung: $Al = 0{,}7004\left(\frac{2}{f} - 1\right)l$, wobei f den Bruchteil der diffus zerstreuten Moleküle bedeutet[2]. Macht man auch hier die plausible Annahme, die zu dem oben angeführten Wert $A + D = 1{,}164$ für den ersten Grenzfall geführt hat, daß neun Zehntel der an die Oberfläche des Teilchens angelangten Moleküle diffus zerstreut werden und nur der zehnte Teil elastischen Stoß erfährt, so ergibt sich für A der Wert: $0{,}7004\left(\frac{2}{0{,}9} - 1\right) = 0{,}854$.

[1] Siehe P. S. Epstein, l. c. S. 721.
[2] Th. Sexl, l. c.

Für den dritten Fall, daß der Teilchenradius mit der mittleren freien Weglänge vergleichbar ist, $\frac{l}{a} \sim 1$, fehlt eine strenge theoretische Ableitung des Widerstandsgesetzes. Man kann jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die beiden oben auseinandergesetzten Grenzfälle stetig und monoton ineinander übergehen. Die Konstante A dürfte daher für Probekörper von der Größe der mittleren freien Weglänge Werte zwischen 0,854 und 1,164 aufweisen.

Eine empirische Formel, die alle drei Fälle umfaßt, gaben Knudsen und Weber[1] an, indem sie die Resultate ihrer Untersuchungen über die Dämpfung von schwingenden Glaskugeln in Luft an ein exponentielles Gesetz von der Form

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D.e^{-c\frac{a}{l}}\right)\right] \qquad (4)$$

anglichen. Dabei erhielten sie für die Konstante $A + D$ den bereits erwähnten Wert 1,164. Wir sehen, daß die Formel (4) für die beiden Grenzfälle $\frac{l}{a} \gg 1$ und $\frac{l}{a} \ll 1$ in die Gleichung (2) bzw. (3) übergeht. Aber auch für mittlere Radien, wo $\frac{l}{a} \sim 1$ ist, fanden sie gute Übereinstimmung. Denn obwohl sie Kugeln von makroskopischer Größe, deren Radien etwa 0,39 cm betrugen, behandelt haben, so erreichten sie doch sehr niedere Drucke, so daß das Verhältnis $\frac{l}{a} \sim 2$ war.

Für die experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes durch Messung der Geschwindigkeiten ein und desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken kommt fast ausschließlich der dritte Fall in Betracht. Denn für bequeme, mit nicht allzu großen Fehlern behaftete Beobachtung eignen sich bloß Drucke von 760 bis 50 mm Hg und Radien von $1 . 10^{-4}$ bis $1 . 10^{-5}$ cm. Dementsprechend bewegen sich die Quotienten $\frac{l}{a}$ im Intervall von 0,2 bis 10. Erst außerhalb dieser beiden Grenzen liegen die durch die Theorie behandelten Fälle.

Es sollen nun im ersten Teile dieser Arbeit die Messungsergebnisse an das Gesetz (3) angeglichen werden, wie dies bisher meistens geschehen ist. Außerdem sollen aber auch die Fehler dieses Ausgleichs angegeben werden. Im zweiten Teile werden wir versuchen, noch eine zweite

[1] M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

Näherung, wie sie durch das exponentielle Gesetz gegeben ist, an den Resultaten vorzunehmen und ebenfalls die dadurch bedingten Fehler zu beurteilen.

§ 3. Die Messungen an Selenteilchen. Obwohl Selen bereits einmal Gegenstand der Untersuchung über das Widerstandsgesetz war[1], wurden zum Zweck der Fehlerbestimmung neuere Messungen an demselben Material unternommen, da dieses infolge seiner mittleren Dichte (4,26) Teilchen von einem möglichst großen Radienintervall liefert. Gerade im kritischen Gebiete zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-5}$ cm, in dem hauptsächlich die kleineren Ladungen gemessen wurden, liefert das Selen Probekörper, die der Beobachtung leicht zugänglich sind. Teilchen höherer Dichte drücken die Genauigkeit der Messung bei niederen Drucken infolge ihrer großen Fallgeschwindigkeit herab, wogegen diejenigen mit kleinerer Dichte eine zu große Brownsche Bewegung haben.

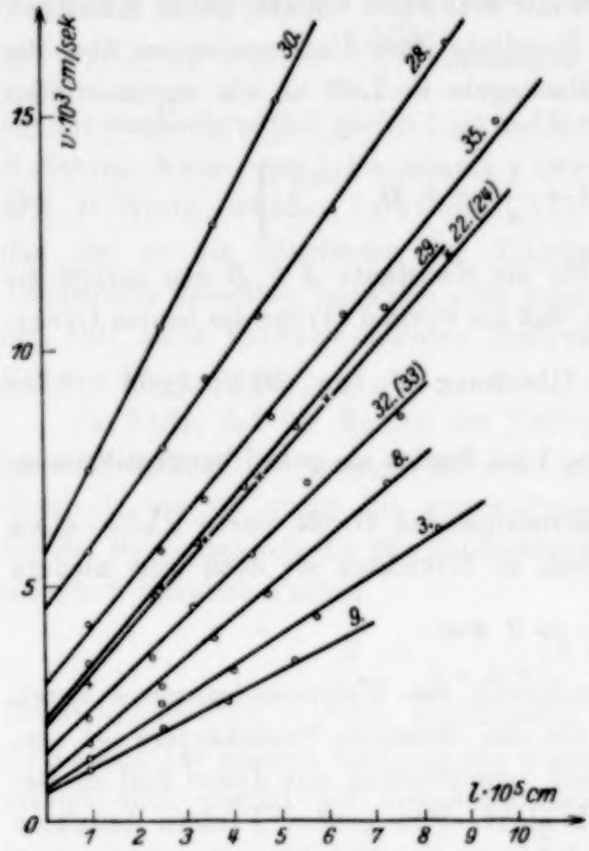


Fig. 1.

Der Gang der Messung war zwangläufig derselbe, wie er im hiesigen Laboratorium seit einigen Jahren ausgearbeitet und bereits mehrfach beschrieben wurde[2]. Es wurden die Fallgeschwindigkeiten ein und desselben Probekörpers, sowie seine Steiggeschwindigkeiten im bekannten elektrischen Felde von der Feldstärke E zunächst beim Atmosphärendruck, dann nacheinander bei mehreren Unterdrucken, zuletzt wieder nach dem Einleiten von Gas in den Kondensator beim Atmosphärendruck, Rückkehrpunkt, gemessen.

Die Übereinstimmung der Fallgeschwindigkeiten beim ersten Atmosphärenpunkt und beim Rückkehrpunkt kann als Beweis der Massenkonstanz

[1] H. Trebitsch, ZS. f. Phys. **39**, 607, 1926.
[2] Siehe z. B. J. Mattauch, l. c.

gelten. Die kleinen Strömungen, die sich vorwiegend bei niederen Drucken einstellen, werden aus dem Verhältnis der Fall- und Steiggeschwindigkeiten $\frac{v_f}{v_f + v_s}$ ersichtlich. Dieser Quotient, multipliziert mit der Feldstärke E, ergibt nämlich die sogenannte Schwebespannung $\frac{m g}{e} = E^*$[1], die bei konstanter Ladung der Masse direkt proportional ist.

Als Resultat der Messung ergeben sich zusammengehörige Wertepaare der mittleren freien Weglänge l und der Fallgeschwindigkeit v_f, bzw. unter Heranziehung der Steiggeschwindigkeiten die Wertepaare $\frac{v_f + v_s}{E} = u$ und l. Die korrespondierenden v, l- bzw. u, l-Werte sind in den Fig. 1 bzw. 2a und 2b aufgetragen. Der Vergleich der beiden Diagramme zeigt, daß die u-Werte sich besser um die eingezeichneten Linien gruppieren als die v-Werte. Dies läßt sich leicht durch die Annahme kleiner Strömungen, die besonders bei niederen Drucken auftreten, erklären. In der Summe $v_f + v_s$ hebt sich die vertikale Komponente der Strömung, die während der kurzen Aufeinanderfolge der gemessenen Zeiten ihre Richtung wahrscheinlich nicht ändert, auf. Beide Kurvenscharen lassen aber eine Gesetzmäßigkeit der Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten und Drucken leicht erkennen. Während die v, l-Punkte anscheinend geradlinig verlaufen, zeigen die u, l-Kurven geringe Krümmungen, die konvex gegen

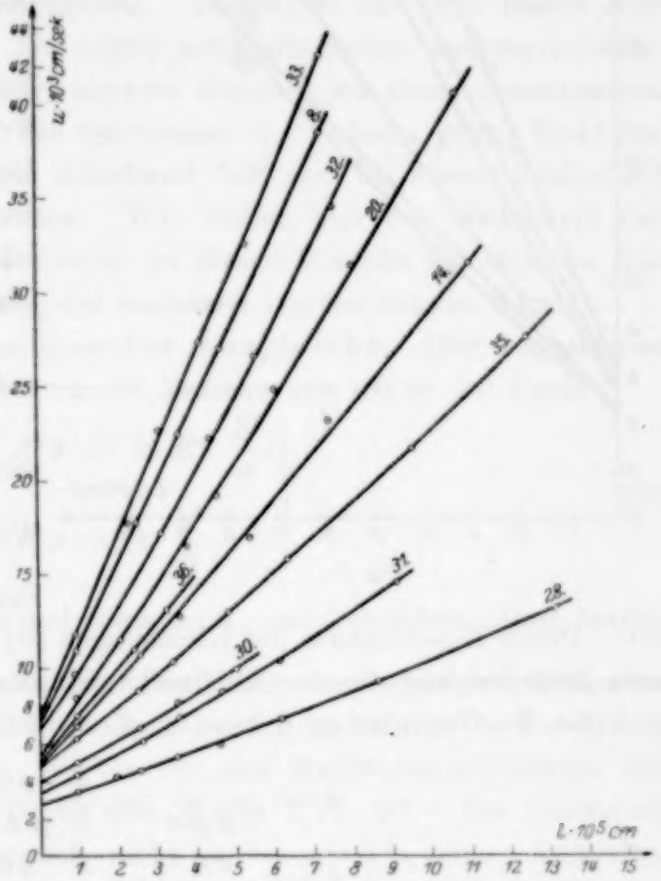


Fig. 2a.

[1] F. Ehrenhaft und E. Wasser, l. c.

die l-Achse gerichtet sind. Wir wollen aber für die erste Näherung auch diese als Gerade betrachten und somit die Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten und den mittleren freien Weglängen linear ansetzen.

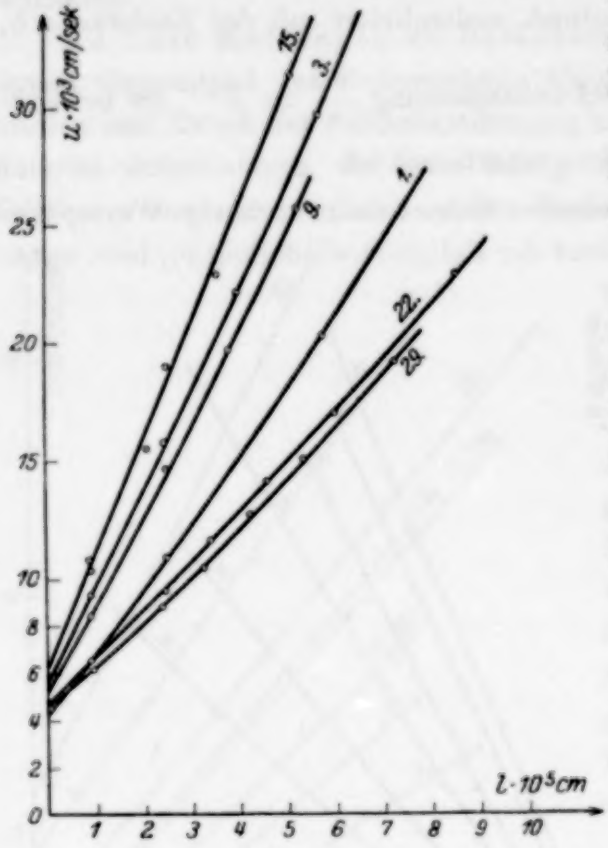


Fig. 2b.

Es ergeben sich demnach für jeden Probekörper die beiden Gleichungen

$$u_i = \alpha + \beta l_i \qquad (5)$$

und

$$v_i = \alpha' + \beta' l_i. \qquad (5a)$$

Führt man die angreifenden Kräfte ein, die den Geschwindigkeiten im reibenden Medium direkt proportional sind, so erhält man noch die beiden Gleichungen

$$e \,.\, B = u \qquad (6)$$

und

$$mg \,.\, B = v, \qquad (6a)$$

worin u den oben angegebenen Wert $\frac{v_f + v_s}{E}$ hat und B der Beziehung (3) zu entnehmen ist. Durch Kombination der Gleichungen (6) und (6a) mit (5) und (5a) und Berücksichtigung des Ausdrucks für die Beweglichkeit B ergeben sich die Koeffizienten α, β bzw. α', β' wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{e}{6\pi\mu a} = \frac{2}{9}\cdot\frac{g\sigma}{\mu E^*}\cdot a^2, \\ \beta &= \frac{eA}{6\pi\mu a^2} = \frac{2}{9}\cdot\frac{g\sigma}{\mu E^*}\cdot A a, \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$$\alpha' = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu}\cdot a^2; \quad \beta' = \frac{2}{9}\cdot\frac{g\sigma}{\mu}\cdot A a. \qquad (7a)$$

Wir sehen, daß die Bedeutung der Koeffizienten in den Gleichungen (5) und (5a) bis auf den Faktor E^* identisch ist. Wir können somit ohne Unterschied mit einer der beiden Gleichungen operieren. Im folgenden geben wir der Gleichung (5) den Vorzug, da die u-Werte infolge einer teilweisen Elimination der Strömungen etwas genauer als die v-Werte sind.

Aus den beiden Ausdrücken für die Konstanten α und β in den Gleichungen (7) folgt durch eine einfache Rechnung das Produkt

$$A^2\sigma = \frac{9}{2}\cdot\frac{\mu E^*}{g}\cdot\frac{\beta^2}{\alpha},$$

bzw. der Quotient

$$e/A = 6\pi\mu\cdot\frac{\alpha^2}{\beta}, \qquad (8)$$

die somit als die unmittelbaren Resultate der Evakuierungsmethode anzusehen sind. Die entsprechenden Daten, die zur Bildung der Größen $A^2\sigma$ und e/A beitragen, sowie diese selbst sind für die 17 gemessenen Selenteilchen in der Tabelle 1 angegeben. Die Werte für $A^2\sigma$ lassen eine Gesetzmäßigkeit vermuten. Sie zeigen jedenfalls keinen ausgesprochenen Gang in irgend eine Richtung, sondern scheinen um einen gemeinsamen Mittelwert zu schwanken. Die Quotienten e/A nehmen gegen Ende der Tabelle zu. Ein gemeinsamer Mittelwert läßt sich bei diesen Zahlen auf den ersten Blick nicht erkennen. Wir wollen nun den Mittelwert der Produkte $A^2\sigma$ ermitteln und führen zu diesem Zwecke im nächsten Abschnitt eine Fehlerbestimmung der einzelnen Beobachtungen durch.

§ 4. Die Fehler des linearen Ausgleichs. Der bequemeren Handhabung halber schreiben wir die Beziehungen (8) in der Form

$$A^2\sigma = k\,.\,E^*.\frac{\beta^2}{\alpha}$$

und

$$e/A = k'.\frac{\alpha^2}{\beta}. \qquad (9)$$

Wir setzen somit $\frac{9}{2}\frac{\mu}{g} = k$ und $6\pi\mu = k'$, und betrachten diese beiden Koeffizienten als fehlerfreie Zahlen. Der Fehler im Reibungskoeffizienten für Stickstoff, μ, ist zwar nicht genau bekannt, dürfte aber in Anbetracht des sehr genau gemessenen Wertes für den Reibungskoeffizienten der Luft $1{,}82\,.\,10^{-4}$, der sehr nahe dem Werte $1{,}76\,.\,10^{-4}$ für Stickstoff, sowie dem für Sauerstoff kommt, nicht größer als 1% sein. Außerdem dürfen wir ihn wohl für unsere Messungen wegen der kleinen Temperaturschwankungen als konstant voraussetzen. Er geht demnach in die zu bestimmenden Fehler als ein konstanter Summand ein und könnte bloß für das Schlußresultat von Einfluß sein. Erwägen wir noch, daß er im Vergleich mit den anderen Fehlern ziemlich gering ist, und daß für den Mittelwert sein $\frac{1}{\sqrt{n}}$-ter Teil in Betracht kommt, so können wir ihn, ohne der Fehlerbestimmung dadurch Abbruch zu tun, aus unseren weiteren Überlegungen ausschließen.

Tabelle 1.

Pk.-Nr.	$\alpha \cdot 10^3$	β	$\overline{E^*}$	$A^2\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$	n
1	3,598	290,21	0,2296	4,338	1,479	3
3	4,846	439,17	0,1475	4,710	1,773	5
8	6,920	432,68	0,7870	3,903	3,669	6
9	4,755	390,57	0,1309	3,390	1,920	4
14	4,414	245,56	0.3302	3,645	2,629	6
15	6,061	481,51	0,1289	3,980	2,531	7
20	4,731	329,74	0,2334	4,518	2,202	6
22	4,223	218,86	0,5136	4,655	2,703	8
24	5,305	324,88	0,3642	5,849	2,874	6
28	2,560	79,33	1,7632	3,498	2,740	8
29	4,022	204,81	0,5567	4,686	2,621	6
30	3,861	119,80	1,5231	4,570	4,130	4
31	2,967	124,90	0,9820	4,168	2,338	6
32	6,030	371,00	0,2504	4,614	3,254	6
33	7,192	483,40	0,2116	5,550	3,550	6
35	4,317	183,85	0,6693	4,229	3,364	8
36	5,231	237,63	0,4160	3,625	3,820	3

Somit setzen sich die mittleren Fehler in $A^2\sigma$ und e/A aus den entsprechenden Fehlern in α, β und E^* zusammen.

Die Achsenabschnitte α und Neigungen der Geraden β werden durch linearen Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen. Jedes Teilchen liefert so viel Bestimmungsgleichungen:

$$u_i = \alpha + \beta l_i$$

für α und β, als Punkte auf den einzelnen Kurven in den Diagrammen 1 bzw. 2a und 2b liegen. Da die Geschwindigkeiten u immer aus je 20 gemessenen Fall- und Steigzeiten gebildet wurden, kommen ihnen gleiche Genauigkeiten zu. Gegenüber den Fehlern in den Geschwindigkeiten dürfen wir die Fehler beim Druckablesen, die höchstens 0,5 % erreichen können, vernachlässigen und den Ausgleich bloß in bezug auf die u-Werte vollziehen. Dafür gelten die Methoden der Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen von gleicher Genauigkeit.

Die Minimumsbedingung

$$\sum_{i=1}^{n} (u_i - \alpha - \beta l_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} r_i^2 = \text{Min.} \tag{10}$$

liefert zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} [u]^1 - n\alpha - \beta\,[l] &= 0, \\ [ul] - \alpha\,[l] - \beta\,[ll] &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

[1] Die eckigen Klammern sollen von nun an das Summenzeichen ersetzen. Es bedeutet also z. B.:

$$[ll] = l_1^2 + l_2^2 + \cdots + l_n^2.$$

aus denen sich die ausgeglichenen Werte für α und β zu

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{[u][ll] - [l][ul]}{n[ll] - [l][l]}, \\ \beta &= \frac{n[ul] - [u][l]}{n[ll] - [l][l]} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

ergeben.

Durch Einsetzen der so gewonnenen Koeffizienten in die Bedingungsgleichungen (5) erhält man die Reste r_i, die als Maß der Abweichungen der beobachteten u-Werte von der Geradlinigkeit anzusehen sind. Der mittlere Fehler der letzteren für jede Beobachtungskurve lautet dann

$$m = \sqrt{\frac{[rr]}{n-2}}. \quad (13)$$

Die mittleren Fehler in α und β folgen aus m durch Division mit der Wurzel aus den ihnen zukommenden Gewichten p_α und p_β. Für die letzteren liefert die Ausgleichsrechnung, angewendet auf unseren Fall von zwei Unbekannten, die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{n[ll] - [l][l]}{[ll]}, \\ p_\beta &= \frac{n[ll] - [l][l]}{n}. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Tabelle 2.

Pk.-Nr.	$\pm m_\alpha$	$\pm m_\alpha$ %	$\pm m_\beta$	$\pm m_\beta$ %	$\pm m_{\overline{E^*}}$	$\pm m_{\overline{E^*}}$ %	$\pm m_{A^2 o}$	$\pm m_{A^2 o}$ %	$\pm m_{e/A}$	$\pm$ e/A %
1	0,249	6,92	4,91	1,69	0,0134	5,83	0,419	9,66	0,206	13,94
3	0,549	11,32	10,87	2,47	0,0027	1,84	0,595	12,64	0,439	24,80
8	0,103	1,48	2,56	0,59	0,0016	0,91	0,082	2,10	0,110	3,01
9	0,288	6,05	8,12	2,08	0,0040	3,05	0,269	7,95	0,235	12,27
14	0,378	8,56	6,11	2,48	0,0072	2,18	0,373	10,23	0,455	17,30
15	0,390	6,43	9,96	2,06	0,0039	3,07	0,327	8,23	0,329	13,02
20	0,474	10,01	7,26	2,20	0,0086	3,70	0,521	11,54	0,443	20,14
22	0,244	5,77	3,47	1,58	0,0114	2,24	0,323	6,95	0,315	11,64
24	0,317	5,97	7,64	2,35	0,0041	1,13	0,449	7,68	0,349	12,16
28	0,080	3,12	1,25	1,57	0,0139	0,79	0,157	4,50	0,176	6,43
29	0,193	4,80	4,35	2,12	0,0048	0,86	0,302	6,46	0,257	9,83
30	0,089	2,31	2,63	2,20	0,0155	1,02	0,232	5,07	0,211	5,11
31	0,165	5,56	3,12	2,50	0,0214	2,18	0,324	7,79	0,266	11,40
32	0,272	4,51	6,08	1,64	0,0071	2,83	0,288	6,25	0,298	9,16
33	0,380	5,28	8,66	1,79	0,0065	3,08	0,393	7,08	0,380	10,71
35	0,162	3,75	2,51	1,36	0,0049	0,74	0,215	5,08	0,256	7,62
36	0,108	2,06	4,47	1,88	0,0107	2,58	0,181	5,00	0,172	4,52
Durchschnittl. mittl. Fehler		5,52		1,92		2,24		7,30		11,35

Die auf diese Weise berechneten mittleren Fehler in α und β, sowie der Schwebespannungen $\overline{E^*}$ sind in der Tabelle 2 unter m_α, m_β und $m_{\overline{E^*}}$ für jeden Probekörper angegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Neigungen β mit durchwegs kleineren Fehlern als die Achsenabschnitte α behaftet, was auf die verschiedene Genauigkeit der $A^2\sigma$ und e/A von Einfluß ist. Die mittleren Fehler der letzteren sind ebenfalls in der oberen Tabelle unter $m_{A^2\sigma}$ und $m_{e/A}$ zusammengestellt. Sie setzen sich aus den Fehlern in α, β und $\overline{E^*}$ nach der Formel für den Fehler einer Funktion mehrerer Beobachtungswerte zusammen.

Es ist

$$\left.\begin{aligned} A^2\sigma &= F(\alpha, \beta, E^*) \\ \text{und} \qquad e/A &= F'(\alpha, \beta). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Für das Quadrat der mittleren Fehler dieser Funktionen gelten die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} m^2_{A^2\sigma} &= \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)^2 m_\alpha^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)^2 m_\beta^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E^*}}\right)^2 m^2_{\overline{E^*}} \\ \text{und} \qquad m^2_{e/A} &= \left(\frac{\partial F'}{\partial \alpha}\right)^2 m_\alpha^2 + \left(\frac{\partial F'}{\partial \beta}\right)^2 m_\beta^2. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Somit sind die mittleren Fehler dieser beiden Größen

$$\left.\begin{aligned} m_{A^2\sigma} &= A^2\sigma \sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{m_{\overline{E^*}}}{\overline{E^*}}\right)^2} \\ \text{und} \qquad m_{e/A} &= e/A \cdot \sqrt{\left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wie wir sehen, geht der Fehler in m_α im Ausdruck für $m_{e/A}$ doppelt ein, wodurch die kleinere Genauigkeit der e/A-Werte gegenüber derjenigen der $A^2\sigma$ bedingt ist. Dies zeigen schon die durchschnittlichen mittleren Fehler der $A^2\sigma$ und e/A, die, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, bzw. 7,3 und 11,3 % betragen. Im besonderen bewegen sich die Fehler in $A^2\sigma$ zwischen 2,1 und 12,6 %, während diejenigen von e/A zwischen 3,0 und 24,8 % liegen. Da die Radien der hier untersuchten Selenteilchen das Intervall von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm ausfüllen und somit diejenigen Größen der Teilchen darstellen, die für die Ladungsbestimmung nach der Evakuationsmethode von Wichtigkeit sind, so dürften die soeben angegebenen Fehler von 7,3 % für $A^2\sigma$ und 11,3 % für e/A als für die Methode charakteristisch angesehen werden.

Wir wollen nun die Mittelwerte der $A^2\sigma$ und e/A bilden und deren mittlere Fehler abschätzen. Für den Mittelwert dieser beiden Größen genügt nun nicht das einfache arithmetische Mittel aus allen Beobachtungen, da, wie wir oben gesehen haben, den einzelnen Beobachtungsdaten verschiedene Genauigkeit zuzuschreiben ist. Beim Bilden des Mittelwertes muß man somit das Gewicht jeder Einzelbeobachtung berücksichtigen. Dieses drückt sich aus in der Beziehung

$$\left.\begin{aligned} \overline{A^2\sigma} &= \frac{[p \,.\, A^2\sigma]}{[p]}, \\ \frac{\overline{e}}{A} &= \frac{[p' \,.\, e/A]}{[p']}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Gewichte der $A^2\sigma$ und e/A lassen sich auf demselben Wege, wie ihre mittleren Fehler, aus den einzelnen Gewichten von α, β und $\overline{E^*}$ bestimmen. Dieses führt aber auf umständliche Rechenoperationen. Die Rechnung läßt sich einfacher ausführen, wenn man bedenkt, daß man jedes Gewicht mit einer konstanten Zahl multiplizieren kann, ohne etwas am Mittelwert zu ändern. Denn in diesem Falle genügt es, irgend einer Beobachtung vom bekannten mittleren Fehler das Gewicht 1 zu erteilen und daraus unter Zuhilfenahme der mittleren Fehler der übrigen Beobachtungen ihre Gewichte nach der Beziehung

$$m_0 : m_i = \sqrt{p_i} : \sqrt{p_0} \tag{19}$$

zu bestimmen. Dabei bedeutet m_0 den mittleren Fehler der Gewichtseinheit und p_0 ist gleich 1 zu setzen.

Die entsprechenden Gewichte der $A^2\sigma$ und e/A, sowie deren Summen sind in der Tabelle 3 angeführt. Für die Mittelwerte der beiden Größen ergeben sich auf diesem Wege die Werte:

$$\overline{A^2\sigma} = 4{,}015; \quad \frac{\overline{e}}{A} = 3{,}066 \,.\, 10^{-10}.$$

Die Fehler dieser Mittelwerte lassen sich aus den mittleren Fehlern der einzelnen Beobachtungen nach der Formel

$$\frac{1}{M^2} = \frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} + \cdots \frac{1}{m_n^2} = \left[\frac{1}{m\,m}\right] \tag{20}$$

berechnen. Diese sind für $\overline{A^2\sigma}$ und $\overline{e/A}$ bzw. 1,3 und 1,8 %. Als Resultat der Messungen an 17 Selenteilchen folgen somit die Werte für die unmittelbar dem Evakuationsverfahren zu entnehmenden mittleren $\overline{A^2\sigma}$ und $\overline{e/A}$:

$$\overline{A^2\sigma} = 4{,}015 \pm 0{,}053; \quad \overline{e/A} = (3{,}066 \pm 0{,}056) \,.\, 10^{-10}.$$

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu beantworten, wie groß die tatsächlichen Schwankungen der einzelnen $A^2\sigma$ und e/A um die gebildeten Mittelwerte sind. Im besonderen wird es sich darum handeln, ob diese innerhalb der von ihnen unabhängig bestimmten Fehler liegen, oder aber aus den Fehlergrenzen hinausfallen. Der letztere Umstand würde auf systematische Abweichungen hinweisen. Nun zeigen gerade die e/A-Werte sehr große Unterschiede voneinander, so daß es auf den ersten Blick fraglich sein könnte, ob bei ihnen die Bildung eines Mittelwertes überhaupt gestattet ist. Dieses läßt sich auch durch die Fehlerrechnung leicht entscheiden.

Tabelle 3.

Pk.-Nr.	p	p'	$\Delta_{A^2\sigma}$	$p \cdot \Delta_{A^2\sigma}$	$\Delta_{e/A}$	$p \cdot \Delta_{e/A}$	$\Delta'_{A^2\sigma}$	$\Delta'_{A^2\sigma}$ %	$\Delta'_{e/A}$	$\Delta'_{e/A}$ %
1	0,038	0,285	− 0,323	− 0,012	+ 1,587	+ 0,452	0,928	21,4	0,718	48,5
3	0,019	0,062	− 0,695	− 0,013	+ 1,293	+ 0,081	1,292	27,4	1,524	85,9
8	1,0	1,0	+ 0,112	+ 0,112	− 0,603	− 0,603	0,181	4,6	0,381	10,3
9	0,092	0,219	+ 0,625	+ 0,057	+ 1,146	+ 0,251	0,597	17,6	0,810	42,1
14	0,048	0,058	+ 0,370	+ 0,018	+ 0,437	+ 0,025	0,822	22,5	1,587	60,3
15	0,062	0,111	+ 0,035	+ 0,002	+ 0,535	+ 0,059	0,724	18,2	1,154	45,6
20	0,024	0,061	− 0,503	− 0,012	+ 0,864	+ 0,053	1,167	25,8	1,524	69,2
22	0,064	0,122	− 0,640	− 0,041	+ 0,363	+ 0,044	0,715	15,3	1,088	40,2
24	0,033	0,099	− 1,834	− 0,060	+ 0,192	+ 0,019	1,000	17,1	1,229	42,7
28	0,272	0,390	+ 0,517	+ 0,140	+ 0,326	+ 0,127	0,348	9,9	0,614	22,4
29	0,073	0,183	− 0,671	− 0,049	+ 0,445	+ 0,081	0,670	14,3	0,886	33,8
30	0,124	0,271	− 0,555	− 0,069	− 1,064	− 0,288	0,514	11,2	0,732	17,7
31	0,064	0,170	− 0,153	− 0,010	+ 0,728	+ 0,124	0,715	17,1	0,929	39,7
32	0,080	0,136	− 0,599	− 0,048	− 0,188	− 0,025	0,641	13,8	1,030	31,6
33	0,043	0,083	− 1,535	− 0,066	− 0,484	− 0,040	0,874	15,7	1,313	37,0
35	0,145	0,184	− 0,214	− 0,031	− 0,298	− 0,055	0,476	11,2	0,886	26,3
36	0,205	0,408	+ 0,390	+ 0,080	− 0,754	− 0,308	0,400	11,0	0,604	15,8
Σ	2,386	3,842	− 5,673	− 0,002	+ 4,525	− 0,003	Durchschnittl. Fehler	16,1		39,3

In der Tabelle 3 sind die Abweichungen der einzelnen Beobachtungsgrößen von ihren Mittelwerten $\overline{A^2\sigma}$ und $\overline{e/A}$ unter $\Delta_{A^2\sigma}$ und $\Delta_{e/A}$ angegeben. In den weiteren Kolonnen sind die Produkte $p \cdot \Delta_{A^2\sigma}$ und $p' \cdot \Delta_{e/A}$ angeführt, die die Bedingungen erfüllen müssen

$$[p \cdot \Delta_{A^2\sigma}] = 0; \quad [p' \cdot \Delta_{e/A}] = 0 \tag{21}$$

und an Stelle der Bedingungen beim einfachen arithmetischen Mittel treten, die: $[\Delta_{A^2\sigma}] = 0$; $[\Delta_{e/A}] = 0$ lauten. Um nun die mittleren Abweichungen vom Mittelwerte zu bekommen, bilden wir wiederum die mittlere Abweichung der Gewichtseinheit, die sich zu

$$\Delta^0 = \sqrt{\frac{[p \cdot \Delta\Delta]}{n-1}} \tag{22}$$

ergibt. Durch Einsetzen der entsprechenden Gewichte p und p' aus der Tabelle 3 erhält man:

$$\Delta^0_{A^2\sigma} = \pm 0{,}181; \quad \Delta^0_{e/A} = \pm 0{,}381 \cdot 10^{-10}.$$

Schon daraus, daß diese beiden Werte von den entsprechenden Fehlern der Gewichtseinheit sich wesentlich unterscheiden, können wir auf tatsächliche systematische Abweichungen, die durch die Fehler der Beobachtungen nicht bedingt sind, schließen. Noch klarer tritt diese Tatsache zutage, wenn man die durchschnittlichen Abweichungen vom Mittelwert, sowie den mittleren Fehler des Mittelwertes selbst betrachtet.

Die Abweichungen der einzelnen $A^2\sigma$ und e/A vom Mittelwert liefert die Beziehung

$$\Delta_i = \frac{\Delta^0}{\sqrt{p_i}}, \tag{23}$$

worin $\Delta^0_{A^2\sigma}$ bzw. $\Delta^0_{e/A}$ die oben berechneten Abweichungen der Gewichtseinheit für $A^2\sigma$ bzw. e/A und p_i die in der Tabelle 3 angegebenen Gewichte bedeuten. Die auf diese Weise berechneten mittleren Abweichungen bringen die letzten Kolonnen der oberen Tabelle. Die durchschnittlichen Abweichungen für $A^2\sigma$ und e/A betragen bzw. 16,1 und 39,3 %, gegenüber den durchschnittlichen Fehlern dieser beiden Größen 7,3 und 11,3 %.

Die Unsicherheit der Mittelwerte infolge der Schwankungen der $A^2\sigma$ und e/A ist dementsprechend auch größer als diejenige, die durch die Fehler allein verursacht wird. Sie ergibt sich analog der Formel (23) zu

$$\overline{\Delta} = \frac{\Delta^0}{\sqrt{[p]}} \tag{24}$$

und beträgt 2,9 % für $A^2\sigma$ und 6,3 % für e/A. Würde man also die Schwankungen als Maßstab für die systematischen Abweichungen, die z. B. im Material selbst ihren Ursprung haben können, heranziehen, so ergäben sich die Mittelwerte zu:

$$\overline{A^2\sigma} = 4{,}015 \pm 0{,}117$$

und

$$\overline{e/A} = (3{,}066 \pm 0{,}194) \cdot 10^{-10}.$$

Die Fehlerbestimmung gibt uns somit nicht nur ein Mittel an die Hand, die Genauigkeit jedes einzelnen Beobachtungsresultats, sowie die deren Mittelwerte zu beurteilen, sondern gestattet auch die etwaigen Unregelmäßigkeiten am Material selbst, die sonst noch innerhalb der theoretisch abgeleiteten Grenzen liegen, zu erkennen. Dies sei nämlich

hervorgehoben, daß die $A^2\sigma$, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, sämtlich innerhalb der nach den Auseinandersetzungen des § 2 zu erwartenden Grenzen des theoretischen Widerstandsgesetzes schwanken. Die Differenzen in den Werten für $A^2\sigma$, berechnet aus den Fehlern und aus den Schwankungen der $A^2\sigma$ untereinander, weisen bloß darauf hin, daß die Teilchen etwas verschiedener Struktur sind, daß die Abweichungen der letzteren aber nicht so groß sind, daß die Bedingungen der Gültigkeit des Widerstandsgesetzes nicht erfüllt sein sollen.

Die Quotienten e/A nehmen alle möglichen Werte zwischen 1,48 und 4,13 an. Ihre durchschnittliche Schwankung um den Mittelwert 3,066 beträgt 39,3 %, übersteigt also die Schwankung der $A^2\sigma$ um mehr als das Doppelte. Dies läßt sich nicht durch die Schwankung der A-Werte allein erklären, man ist vielmehr gezwungen, die Ladungen e als voneinander verschieden zu betrachten. Diese Tatsache läßt sich bereits aus der Fig. 2b entnehmen, deren u, l-Kurven diejenigen der Fig. 2a unter steilem Winkel schneiden. Da die verhältnismäßig kleinen Variationen der Konstanten A keine Schnitte der Kurven verursachen, wie dies das Diagramm v, l zeigt, so können nicht die e-Werte bei den entsprechenden Teilchen einander gleich sein. Wenn schon durch diesen Umstand allein die Annahme einer konstanten, für alle Teilchen einheitlichen Ladung unhaltbar ist, so bleibt auch der absolute Wert der Quotienten e/A weit unterhalb des vom Standpunkt der Elektronentheorie zu erwartenden. Denn wenn man die beiden Grenzen der theoretisch wahrscheinlichsten Konstanten in Rechnung zieht und die Ladung als konstant gleich dem Werte $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. setzt, so dürften die e/A höchstens Werte zwischen 4,1 und 5,6 annehmen. Nun liegen aber die hier gemessenen Quotienten e/A unterhalb der unteren Grenze 4,1 und ihr durchschnittlicher Fehler ist nicht größer als 11,3 %.

§ 5. Die Bestimmung der Absolutwerte A, a, e und deren mittlerer Fehler. Die Berechnung der Absolutwerte A, a, e aus den unmittelbaren Ergebnissen der Evakuierungsmethode $A^2\sigma$ und e/A erfordert eine weitere Annahme über eine der drei Größen A, σ, e. Die oben durchgeführte Fehlerbestimmung gibt auch in der Hinsicht eine Möglichkeit der Entscheidung dieser Frage vom Gesichtspunkt der einfachsten Darstellung der Beobachtungen. Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts entfällt nämlich die Möglichkeit, für e irgend einen konstanten Wert einzusetzen, um daraus die anderen Größen zu berechnen. Unter diesem Gesichtspunkt würden wir überhaupt keine Einheitlichkeit in den Beobachtungen finden. Sowohl die Dichten σ, als

auch die Konstanten A würden alle möglichen Werte annehmen, so daß die aus den Beobachtungen klar hervortretende Gesetzmäßigkeit der $A^2\,\sigma$ unverständlich wäre.

Es bleibt somit eine der zwei anderen Möglichkeiten bestehen, irgendwie über die Dichten oder über die Konstanten A zu verfügen. Diese beiden Eventualitäten sind einander vollständig äquivalent. Denn sowohl die Annahme einer konstanten Dichte, wie die Voraussetzung einer einheitlichen Konstante kann nur ganz geringfügige Änderungen in der jeweils zweiten Größe hervorrufen. Nun haben aber die bisherigen Messungen an einigen Substanzen gezeigt, daß die Produkte $A^2\,\sigma$ den entsprechenden molaren Dichten proportional werden. Setzen wir also auch in unserem Falle die Dichte des molaren Selens voraus, so erreichen wir dadurch nicht nur eine möglichst einfache Beschreibung der hier vorliegenden Beobachtungen, sondern verknüpfen damit auch die Beobachtungen an allen anderen Materialien unter einem Gesichtspunkte.

Das Einsetzen der Dichte des Selens (4,26) in die Beziehungen (7) ermöglicht uns, die Konstante A, den Radius des Teilchens a und dessen Ladung e zu berechnen. In der Tabelle 4 sind die Zahlen dieser drei

Tabelle 4.

Pk.-Nr.	A	$\pm m_A$ %	p_A	$a \cdot 10^5$ cm	$\pm m_a$ %	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_e$ %
9	0,892	3,97	0,081	1,08	7,52	1,71	12,90
3	1,051	6,32	0,023	1,16	13,20	1,86	23,63
15	0,966	4,11	0,062	1,21	7,90	2,44	13,65
1	1,009	4,83	0,041	1,25	8,60	1,49	14,75
20	1,030	5,77	0,028	1,44	11,76	2,27	20,95
8	0,957	1,05	1,0	1,53	1,91	3,51	3,20
14	0,925	5,11	0,045	1,66	10,27	2,43	18,03
32	1,040	3,12	0,097	1,69	5,72	3,38	9,68
33	1,141	3,54	0,062	1,70	6,60	4,05	11,30
24	1,171	3,84	0,049	1,91	7,47	3,36	12,76
22	1,045	3,47	0,076	2,02	6,91	2,82	12,15
36	0,922	2,50	0,188	2,03	3,74	3,52	5,17
29	1,048	3,23	0,086	2,06	6,16	2,75	10,34
35	0,996	2,54	0,160	2,34	4,73	3,35	8,03
31	0,989	3,89	0,069	2,35	7,23	2,31	12,04
28	0,906	2,25	0,250	2,92	4,15	2,48	6,81
30	1,035	2,53	0,147	3,34	4,07	4,27	5,71
Durchschnittl. Fehler		3,65			6,93		11,83

Größen, nach den anwachsenden Radien geordnet, angegeben. Die Konstanten A gruppieren sich um einen gemeinsamen Mittelwert, der sich nach der Formel (18) zu:

$$A = 0{,}974 \pm 0{,}006$$

ergibt. Die Ladungen e weisen, entsprechend der Verschiedenheit der e/A, Werte zwischen 1,49 und $4{,}27 \cdot 10^{-10}$ auf.

Infolge der Annahme der Dichte σ als eines fehlerfreien Zahlenfaktors wird der gesamte Fehler in $A^2\sigma$ auf den Fehler in A^2 zurückgeführt. Dieser Umstand liefert unter Verwendung der Formel (16) für den Fehler in A den Ausdruck

$$m_A = \frac{A}{2}\sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{m_{\bar{E}^*}}{\bar{E}^*}\right)^2}. \tag{25}$$

Ebenso lassen sich unter Benutzung der bereits bekannten Beziehungen die Fehler in den Radien a und den Ladungen e berechnen. Diese lauten bzw.

$$m_a = a\sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2} \tag{26}$$

und

$$m_e = e\sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2}. \tag{27}$$

Die mittleren Fehler in A, a und e sind neben den betreffenden Größen in der Tabelle 4 angeführt. Die Fehler in A sind der speziellen Annahme über die Dichte entsprechend halb so groß, wie diejenigen in $A^2\sigma$. Der durchschnittliche Fehler beträgt 3,65 %, derjenige des Mittelwertes $\bar{A}$ bloß 0,66 %. Die mittleren Fehler der Ladungen bewegen sich von 3,2 bis 23,6 %. Somit liegt die überwiegende Mehrzahl der Ladungen unterhalb des Elektronenwertes und ihre Abweichungen von demselben müssen insofern als reell betrachtet werden, als dieselben weder durch die Beobachtungsfehler, noch durch die Ungültigkeit des Widerstandsgesetzes, falls dieses in dem gemessenen Bereiche linear verläuft, bedingt sein können.

Ein anschauliches Bild vom Widerstandsgesetz bekommt man, wenn man in den Gleichungen (5) die linken und rechten Seiten durch α dividiert. Dadurch erhält man die Beziehung

$$\frac{u_i}{\alpha} = 1 + \frac{\beta}{\alpha} \cdot l_i \tag{28}$$

oder, wenn man die Ausdrücke für α und β berücksichtigt,

$$\frac{u_i}{\alpha} = 1 + A \cdot \frac{l_i}{a}. \tag{28a}$$

Bildet man demnach die korrespondierenden Wertepaare $\frac{u_i}{\alpha}$ und $\frac{l_i}{a}$ und trägt dieselben in einem Diagramm auf, so ergeben sie eine lineare Be-

ziehung, wie sie durch Fig. 3 veranschaulicht wird. Die Punkte, deren Zahl gleich ist der Anzahl der gemessenen Teilchen, multipliziert mit der jeweiligen Zahl der zur Beobachtung gelangten Drucke, gruppieren sich symmetrisch um die eingezeichnete Gerade. Die Neigung dieser Geraden entspricht der ausgeglichenen Konstante $\overline{A} = 0{,}974$. Man könnte nun auch hier einen Ausgleich der $\left(\frac{u_i}{a}, \frac{l_i}{a}\right)$-Werte durchführen, wobei man aber berücksichtigen müßte, daß die l_i/a-Werte mit Fehlern behaftet sind, denen verschiedene Genauigkeit zukommt. Selbstverständlich könnte dieser Ausgleich nur dieselbe, durch Bildung des Mittelwertes aller $A^2\sigma$ erhaltene, Konstante geben. Rechnet man nun unter Voraussetzung dieser gemeinsamen Konstante $\overline{A}$ die Radien aller Probekörper aus und trägt die neu gebildeten $\frac{u_i}{a}$- und $\frac{l_i}{a}$-Werte graphisch auf, so gelangt man zum Diagramm der Fig. 4. Die Punkte liegen hier fast genau auf der ausgeglichenen Geraden und ihre Abweichungen von derselben können nur von der Größenordnung des Fehlers im Mittelwerte $\overline{A}$ sein.

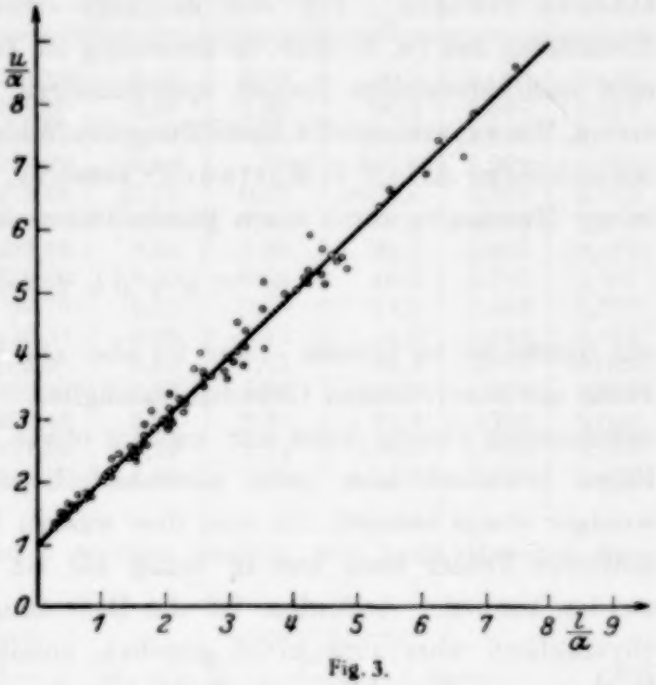


Fig. 3.

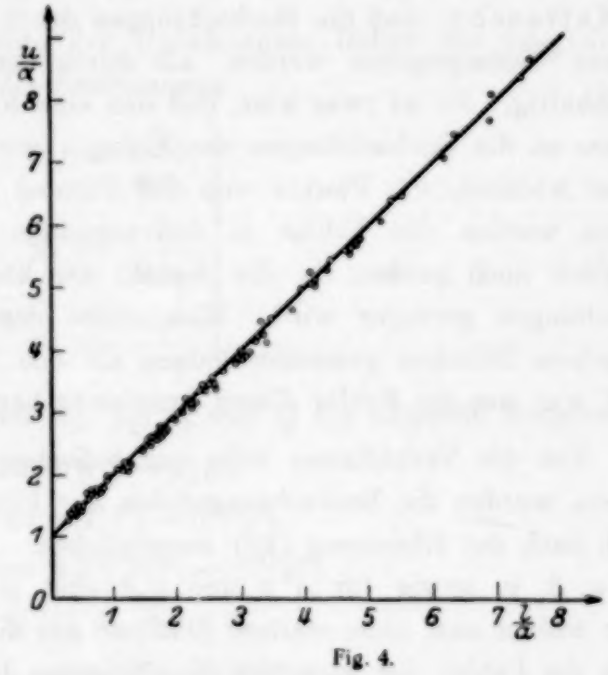


Fig. 4.

§ 6. Die Darstellung des Widerstandsgesetzes durch eine mehrkonstantige Formel. a) Ausgleich nach einem quadratischen Gesetz. Um der eingangs erwähnten, etwa vorhandenen Krümmung der (u, l)-Kurven Rechnung zu tragen, müßte man diese an eine mehrkonstantige Formel approximieren. Dieses hat bereits in der ersten, die experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes ausführlich behandelnden Arbeit J. Mattauch[1] versucht. Er glaubte die Resultate seiner Messungen durch einen parabolischen Ansatz von der Form

$$u_i = \alpha + \beta l_i + \gamma l_i^2 \tag{29}$$

gut darstellen zu können. Nun ist aber ein Widerstandsgesetz in dieser Form aus theoretischen Gründen unmöglich. Ein Ausgleich nach einem unbekannten Gesetz kann nur zufällig etwas Richtiges ergeben. In der Regel bekommt man ganz auseinanderliegende Resultate, die um so weniger etwas besagen, als man ihre wahren Fehler nicht kennt und die mittleren Fehler eben nur in bezug auf ein bekanntes Gesetz ermittelt werden können. Außerdem ist die Bedeutung der oberen Koeffizienten physikalisch überhaupt nicht gegeben, somit auch die Berechnung des Radius a aus dem Achsenabschnitt α ganz willkürlich. Die Behauptung J. Mattauchs, daß die Beobachtungen durch den parabolischen Ansatz besser wiedergegeben werden, als durch den linearen, ist auch nicht stichhaltig. Es ist zwar klar, daß sich eine Kurve mit mehr Konstanten besser an die Beobachtungen anschmiegen wird und daß daher die absoluten Abstände der Punkte von der Parabel kleiner sein werden. Dagegen werden die Fehler in den einzelnen Koeffizienten α, β, γ womöglich noch größer, da die Anzahl der überschüssigen Bestimmungsgleichungen geringer wird. Man müßte denn mehr Punkte an einem einzelnen Teilchen gemessen haben, als das bisher im allgemeinen der Fall war, um die Fehler dieses Ausgleichs herabzudrücken.

Um die Verhältnisse beim parabolischen Ausgleich zu veranschaulichen, wurden die Beobachtungsdaten der hier gemessenen Selenteilchen auch nach der Gleichung (29) ausgeglichen. Die entsprechenden Werte für α, β, γ, sowie für $A^2\sigma$ und e/A sind in der Tabelle 5 angeführt. Wir wollen nun, ohne weitere Schlüsse aus diesen Daten zu ziehen, nur noch die Fehler der einzelnen Koeffizienten betrachten, die ebenfalls in der oberen Tabelle angegeben sind.

---

[1] J. Mattauch, l. c.

Tabelle 5.

Pk.-Nr.	n	$\alpha \cdot 10^3$	$\pm m_\alpha$ %	β	$\pm m_\beta$ %	$\gamma \cdot 10^{-5}$	$\pm m_\gamma$ %	$A^2 o$	e/A
3	5	5,752	7,94	383,38	6,13	5,93	39,5	3,030	2,863
8	6	7,059	2,28	421,90	2,38	1,36	90,3	3,637	3,917
9	4	5,132	11,16	357,33	12,17	5,35	127,6	2,629	2,445
14	6	4,735	18,64	229,79	15,40	1,30	217,5	2,972	3,237
15	7	6,086	12,84	479,68	10,25	0,23	2608,8	3,934	2,563
20	6	5,399	12,75	298,64	8,54	2,61	73,0	3,112	3,240
22	8	4,541	3,98	199,99	2,84	1,25	25,7	3,651	3,422
24	6	6,002	6,63	278,00	8,10	6,02	46,6	3,785	4,301
28	8	2,796	2,10	68,76	3,15	0,75	19,9	2,407	3,773
29	6	4,466	5,08	176,31	6,95	3,44	41,7	3,128	3,751
30	4	4,035	1,78	103,98	5,54	2,67	46,3	3,516	5,029
31	6	3,365	4,10	103,44	5,97	2,09	27,9	2,520	3,632
32	6	6,819	3,69	305,46	5,01	8,31	22,3	2,766	5,046
33	6	7,452	10,60	467,98	8,74	1,74	275,6	5,020	3,937
35	8	4,753	1,52	161.10	1,82	1,76	12,6	2,950	4,652

Die Fehler in α, β und γ werden analog, wie beim linearen Ausgleich nach der Formel

$$m_\alpha = \sqrt{\frac{[r\,r]}{(n-3)\,p_\alpha}}; \quad m_\beta = \sqrt{\frac{[r\,r]}{(n-3)\,.\,p_\beta}} \text{ usw.} \tag{30}$$

berechnet. Für die Gewichte der Unbekannten liefert die Ausgleichsrechnung für unseren Fall die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{Q}{n\,a_3}, \\ p_\beta &= \frac{Q}{n\,a_2}, \\ p_\gamma &= \frac{Q}{n\,a_1}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Dabei haben die Koeffizienten a_1, a_2, a_3 und Q die folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} a_1 &= n\,[l\,l] - [l]\,[l], \\ a_2 &= n\,[l^2\,l^2] - [l^2]\,[l^2], \\ a_3 &= n\,[l^2]\,[l^2\,l^2] - [l^3]\,[l^3], \\ Q &= a_1\,.\,a_2 - a_4^2, \end{aligned}$$

wobei

$$a_4 = n\,[l^3] - [l]\,[l^2]$$

ist. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, sind die Fehler sowohl in α, als auch in β im allgemeinen größer als diejenigen beim linearen Ausgleich. Insbesondere sind die Fehler in den Neigungen β um ein

Vielfaches größer als diejenigen der linear berechneten β. Dies läßt sich leicht durch die große Unsicherheit erklären, mit der die Krümmungen der durchgelegten Parabeln behaftet sind. Diese Tatsache drückt sich in den Fehlern der Koeffizienten γ aus. Die Fehler der letzteren überschreiten oft 100 %, so daß in diesen Fällen nicht einmal die Art der Krümmung (konvex oder konkav gegen die l-Achse) festgelegt ist. Aber auch bei den übrigen Teilchen ist die Unsicherheit in der Bestimmung der Krümmungen noch sehr groß, obwohl fast durchwegs sechs Punkte für die Festlegung der Parabel zur Verfügung standen. Nur in fünf Fällen liegen die Fehler in γ unterhalb 30 %, was als eine genügende Genauigkeit für den Nachweis einer Krümmung betrachtet werden könnte. Wenn somit der quadratische Ausgleich der Beobachtungsergebnisse schon aus theoretischen Gründen unstatthaft ist, so zeigte die an den vorliegenden Selenteilchen durchgeführte Fehlerbestimmung, daß derselbe auch keine bessere Näherung an die Beobachtungen liefert, als der lineare Ausgleich.

Nun glaubt J. Mattauch in seiner bereits zitierten Arbeit den parabolischen Ausgleich dadurch rechtfertigen zu können, daß er ihn bloß zur näherungsweisen Berechnung der Radien seiner Öltröpfchen benutzt und ihn gleichsam als eine Vorstufe für die schließliche Ausgleichung der u_i/α- und l_i/a-Werte nach dem exponentiellen Gesetz verwendet. Dies dürfte aber auch auf einem Mißverständnis beruhen. Denn es ist klar, daß es nicht darauf ankommt, woher man die Näherungswerte nimmt, wenn man sie tatsächlich nur als Näherungswerte behandelt und demzufolge Verbesserungen in die Normalgleichungen einführt. Das ist aber in diesem Falle für die Öltröpfchen nicht geschehen. Es wurden bloß Näherungswerte für die zu bestimmenden Konstanten eingeführt, während die l_i/a-Werte als genau bekannt vorausgesetzt wurden. Somit ist der Ausgleich nur in bezug auf die u_i/α-Werte durchgeführt worden, die Radien blieben selbstverständlich durch den Ausgleich unberührt. Darauf ist es zurückzuführen, daß die Radien vor und nach dem Ausgleich nahezu dieselben geblieben sind, was J. Mattauch irrtümlicherweise als eine Bestätigung des Verfahrens ansieht. Man muß also das für die Berechnung der Größen und Ladungen der Öltröpfchen benutzte Rechenverfahren als nicht exakt genug und daher auch die schließlichen Endresultate als eine rohe Näherung bezeichnen.

Das Problem der exakten Aufstellung eines Widerstandsgesetzes in der Form, wie es an den Öltröpfchen versucht wurde, wobei die u_i/α- und die l_i/a-Werte einem gemeinsamen Ausgleich nach dem exponentiellen

Gesetz unterworfen werden sollen, erfordert einen fast nicht zu bewältigenden Rechenaufwand. Für die korrekte Ausgleichung müssen nämlich Näherungswerte sowohl für die drei Konstanten A, D, c, als auch für die Radien der Probekörper eingeführt werden. Dies ergibt aber $n + 3$ Unbekannte (n ist gleich der Anzahl der Probekörper) und ebenso viele Normalgleichungen, also z. B. im Falle des Öles 24 Unbekannte. Zur Auflösung würden dann 146 Gleichungen mit 24 Unbekannten gelangen. Bedenkt man nun, daß in den 24 Normalgleichungen der ersten Stufe 324 Koeffizienten und in jeder folgenden Stufe $324 - (n + 1)^*$ Koeffizienten zu berechnen sind, wobei es in diesem Falle 23 solcher Reduktionsstufen gäbe, so bekommt man ein ungefähres Bild von der Schwierigkeit des zu lösenden Problems.

Es soll jedoch im folgenden Abschnitt der Weg gezeigt werden, wie man auf eine einfachere Art die Krümmung der einzelnen a, l-Kurven dem exponentiellen Ansatz gemäß in Rechnung ziehen könnte.

b) Der Ausgleich nach der empirischen Formel von Knudsen und Weber. Soll zwischen den beiden in § 2 diskutierten Extremfällen, für welche das Widerstandsgesetz theoretisch abgeleitet wurde, ein stetiger Übergang vorhanden sein, so muß man für den Fall, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle mit dem Radius des Teilchens vergleichbar ist, wo also $l/a \sim 1$ ist, eine gekrümmte Form des Widerstandsgesetzes annehmen. Diese Abhängigkeit der Konstanten A von dem Verhältnis l/a kommt in der empirischen Beweglichkeitsformel von Knudsen und Weber[1] zum Ausdruck.

Führen wir die bewegenden Kräfte ein, so erhalten wir unter Verwendung der Beweglichkeitsformel (4) die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} v &= \frac{2}{9}\frac{a^2\sigma g}{\mu}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right], \\ u &= \frac{2}{9}\frac{a^2\sigma g}{\mu E^*}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

von denen wir aus den bereits in § 4 erwähnten Gründen für den Ausgleich wieder die untere Gleichung, die die Abhängigkeit der u, l-Werte wiedergibt, wählen. Wir setzen der einfacheren Schreibweise wegen

$$\frac{2}{9}\cdot\frac{\sigma g}{\mu E^*} = k \tag{33}$$

---

* n bedeutet hier die Anzahl der nach der stufenweisen Elimination je einer Unbekannten zurückgebliebenen Unbekannten.

[1] M. Knudsen und S. Weber, l. c.

und führen den Ausgleich in bezug auf die Konstanten A, D, c und den Radius a durch.

Um die Normalgleichungen aufstellen zu können, müssen wir den oberen Ausdruck für u zunächst linear machen. Dies geschieht, indem man sowohl für die Konstanten, als auch für den Radius Näherungswerte einführt. Dabei kann man z. B. für die Konstante A und für den Radius a die Werte benutzen, die beim linearen Ausgleich gewonnen wurden, für die zwei anderen Konstanten D und c die Knudsen-Weberschen oder diesen naheliegende Werte. Setzt man somit:

$$a = a_0 + \alpha, \quad A = A_0 + \beta, \quad D = D_0 + \gamma, \quad c = c_0 + \delta,$$

so ergibt Gleichung (32) unter Berücksichtigung von (33)

$$u_0 = k a_0^2 + k a_0 A_0 l + k a_0 D_0 l . e^{-c_0 \frac{a_0}{l}}. \tag{34}$$

Entwickelt man u nach dem Taylorschen Satze und bricht die rechte Seite nach den Gliedern mit der ersten Potenz ab, so erhält man

$$u_i - u_0 = r_i = \alpha \left(\frac{\partial u_i}{\partial a}\right)_{a=a_0} + \beta \left(\frac{\partial u_i}{\partial A}\right)_{A=A_0} + \gamma \left(\frac{\partial u_i}{\partial D}\right)_{D=D_0} + \delta \left(\frac{\partial u_i}{\partial c}\right)_{c=c_0}. \tag{35}$$

Für die Koeffizienten der Gleichung (35) liefert die partielle Differentiation der Gleichung (32) nach a, A, D und c die Ausdrücke:

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial a}\right)_{a=a_0} = 2 k a_0 + k A_0 l_i + k D_0 l_i e^{-c_0 \frac{a_0}{l_i}} - k a_0 D_0 c_0 e^{-c_0 \frac{a_0}{l_i}};$$

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial A}\right)_{A=A_0} = k a_0 l_i; \qquad \left(\frac{\partial u_i}{\partial D}\right)_{D=D_0} = k a_0 l_i e^{-c_0 \frac{a_0}{l_i}};$$

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial c}\right)_{c=c_0} = - k a_0^2 D_0 e^{-c_0 \frac{a_0}{l_i}}.$$

Bezeichnen wir die oberen Koeffizienten der Reihe nach mit den Buchstaben: m, n, s, t, so liefert die Gleichung (35) die folgenden Fehlergleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha m_1 + \beta n_1 + \gamma s_1 + \delta t_1 &= r_1, \\ \alpha m_2 + \beta n_2 + \gamma s_2 + \delta t_2 &= r_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad &\vdots \\ \alpha m_n + \beta n_n + \gamma s_n + \delta t_n &= r_n. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Unterwirft man die Gleichung (36) noch der Minimumsbedingung

$$\sum_{i=1}^{n} (\alpha m_i + \beta n_i + \gamma s_i + \delta t_i - r_i)^2 = \text{Min.},$$

so ergeben sich daraus die Normalgleichungen für vier Unbekannte in der folgenden Form:

$$\left.\begin{aligned}
[m\,m]\,\alpha + [n\,m]\,\beta + [s\,m]\,\gamma + [t\,m]\,\delta &= [r\,m],\\
[m\,n]\,\alpha + [n\,n]\,\beta + [s\,n]\,\gamma + [t\,n]\,\delta &= [r\,n],\\
[m\,s]\,\alpha + [n\,s]\,\beta + [s\,s]\,\gamma + [t\,s]\,\delta &= [r\,s],\\
[m\,t]\,\alpha + [n\,t]\,\beta + [s\,t]\,\gamma + [t\,t]\,\delta &= [r\,t].
\end{aligned}\right\} \qquad (37)$$

Die Auflösung dieser Gleichungen, die am einfachsten nach dem Gaußschen Algorithmus[1] zu bewerkstelligen ist, ergibt die gesuchten Verbesserungen α, β, γ, δ, die die Näherungswerte a_0, A_0, D_0, c_0 zu den ausgeglichenen Werten a, A, D, c ergänzen.

Dieses Rechenverfahren gestattet uns, die Radien der Teilchen unter Berücksichtigung der Krümmung der u, l-Kurven in einwandfreier Weise zu berechnen. Man braucht zwar hier in Anbetracht der vier Unbekannten noch mehr Fehlergleichungen von der Form (36), als beim parabolischen Ausgleich, dafür werden aber die Beobachtungen an ein Gesetz approximiert, das eine physikalische Bedeutung hat und auch theoretisch begründet ist.

Die bisherigen Messungen erlauben uns, nur in vereinzelten Fällen den oben geschilderten Ausgleich anzuwenden. In der Mehrzahl wurden gewöhnlich nur sechs Punkte für jeden Probekörper ausgemessen, die bloß zwei überschüssige Fehlergleichungen für die Bestimmung der Verbesserungen liefern. Diese Zahl scheint aber für die einwandfreie Feststellung einer Krümmung nicht ausreichend zu sein, wie die Anwendung dieses

Tabelle 6[2].

Pk.-Nr.	A_0	D_0	c_0	$a_0 \cdot 10^5$ cm	A	D	c
28	0,906	0,3	2,0	2,92	0,860	0,127	3,58
35	0,996	0,3	2,0	2,34	0,776	0,220	2,38

Pk.-Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_A$	$\pm m_D$	$\pm m_c$	$\pm m_a$	$\pm m_e$
28	3,02	2,72	0,140	0,085	1,15	0,08	0,21
35	2,49	4,04	0,133	0,073	0,89	0,07	0,35

[1] Siehe F. R. Helmert, Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, 3. Aufl., S. 120ff., 1924.

[2] Die 30 Druckseiten umfassenden Protokolle der Messungen konnten wegen Raummangel hier nicht abgedruckt werden. Sie liegen zur Einsicht im III. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Rechenverfahrens auf die hier gemessenen Selenteilchen gezeigt hat. Nur in zwei Fällen, wo für jedes Teilchen je acht Punkte zur Verfügung standen, gelang es, die Beobachtungen ziemlich gut durch eine exponentielle Funktion darzustellen. In allen anderen Fällen waren die Fehler so groß, daß eine Krümmung vom entgegengesetzten Vorzeichen ebenso wahrscheinlich war.

In der Tabelle 6 sind die zum Ausgleich benutzten Näherungswerte, sowie die ausgeglichenen Konstanten und die Radien dieser zwei Probekörper angegeben. Um die Fehler der ausgeglichenen Größen beurteilen zu können, muß man wieder die Gewichte der einzelnen Unbekannten bestimmen. Nach der Ausgleichsrechnung müssen die Gewichte der Unbekannten die folgenden Gewichtsgleichungen erfüllen:

$$\left.\begin{aligned} [m\,m]\,Q_{11} + [n\,m]\,Q_{12} + [s\,m]\,Q_{13} + [t\,m]\,Q_{14} &= 1,\\ [m\,n]\,Q_{11} + [n\,n]\,Q_{12} + [s\,n]\,Q_{13} + [t\,n]\,Q_{14} &= 0,\\ [m\,s]\,Q_{11} + [n\,s]\,Q_{12} + [s\,s]\,Q_{13} + [t\,s]\,Q_{14} &= 0,\\ [m\,t]\,Q_{11} + [n\,t]\,Q_{12} + [s\,t]\,Q_{13} + [t\,t]\,Q_{14} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

wobei für die Berechnung aller zehn Größen Q_{ik} noch zwölf analoge Gleichungen, die sich aus den obigen durch Vertauschung der Indizes ergeben, zur Verfügung stehen. Die Auflösung dieser Gleichungen, die ebenfalls nach dem Gaußschen Algorithmus am einfachsten durchzuführen ist, ergibt die vier Größen Q_{11}, Q_{22}, Q_{33}, Q_{44}, die die reziproken Gewichte der Unbekannten a, A, D und c darstellen.

Setzt man nun die gefundenen Verbesserungen α, β, γ, δ in die Fehlergleichungen (36) ein, so bleiben die Reste

$$\alpha\,m_i + \beta\,n_i + \gamma\,s_i + \delta\,t_i - r_i = \Delta_i.$$

Aus diesen setzen sich die Fehler der vier Unbekannten nach der bereits erwähnten Formel zusammen. So gilt zum Beispiel für den Fehler in A

$$m_A = \sqrt{\frac{[\Delta\,\Delta]\cdot Q_{22}}{n-4}}. \tag{39}$$

Analoge Beziehungen ergeben sich für die übrigen Unbekannten.

Aus den Fehlern, die ebenfalls in der Tabelle 6 angeführt sind, ersieht man, daß auch im Falle, wo acht Punkte zur Festlegung der Kurve, also vier überschüssige Fehlergleichungen vorhanden sind, die Genauigkeit der Krümmung nicht sehr befriedigend ist. Immerhin ist sie hier bereits so groß, daß eine Krümmung der u, l-Kurven in diesen zwei Fällen in einem Sinne (konvex gegen die l-Achse) als gesichert erscheint. Die Genauigkeit der Größenbestimmung ist, wie die Fehler in den Radien

zeigen, eine befriedigende. Die Fehler in den letzteren, die bzw. 2,6 und 2,9 % betragen, sind sogar etwas kleiner als diejenigen, welche den linear ausgeglichenen Radien dieser Teilchen anhaften.

Da die Ladungen dieser Teilchen aus der Beziehung

$$e = \frac{m\,g}{E^*} = \frac{k\,a^3}{E^*}$$

berechnet wurden, so setzt sich der Fehler in denselben aus denjenigen in a und E^* zusammen. Für diesen liefert die Formel (16) den Ausdruck

$$m_e = e\sqrt{\left(\frac{3\,m_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{m_{\overline{E^*}}}{\overline{E^*}}\right)^2}, \tag{40}$$

woraus sich für die betreffenden Ladungen die Fehler von 7,8 bzw. 8,7 % ergeben.

Vergleicht man nun die Werte für A, a und e der Tabelle 6 mit den entsprechenden Daten des linearen Ausgleichs, so gelangt man zu den folgenden Schlüssen: Die Konstanten A werden infolge der Berücksichtigung der Krümmung der u, l-Kurven kleiner, bleiben aber immer noch in den theoretischen Grenzen. Die Summen $A + D$ beim exponentiellen Gesetz entsprechen den Konstanten A der linearen Widerstandsformel und erreichen nahezu denselben Zahlenwert. Die Radien der Probekörper werden größer und wachsen in dem Maße, wie die Konstanten A abnehmen. Dementsprechend werden auch die Ladungen größer, erreichen aber auch in diesem Falle nicht die Elektronenladung. Zieht man die zwei angeführten Beispiele in Erwägung, so darf man wohl behaupten, daß die Ladungen infolge des exponentiellen Ausgleichs um etwa 10 bis 15 % gegenüber dem linearen vergrößert werden. Dies genügt aber nicht, um die größeren Abweichungen vom Elektronenwert auf die Beobachtungsfehler bzw. auf die Ungültigkeit des den Berechnungen zugrunde gelegten Widerstandsgesetzes zurückführen zu können.

Wien, III. Physikal. Inst. d. Universität, Juli 1927.

Die Abhängigkeit der Höhenstrahlungsschwankungen von der Sternzeit.

Nach Messungen auf der Zugspitze gemeinsam mit **Werner Feld** in Kassel

von **Konrad Büttner** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1927.)

Zu entscheiden war die Frage nach der kosmischen Herkunft der Schwankungen der Höhenstrahlung durch den Nachweis, daß die Eintrittszeiten der Extreme sich der Sternzeit entsprechend verschieben. Die mit zwei Ionisationskammern erhaltene tägliche Periode stimmt in Sternzeit gut mit den 6 Monate vorher in den Alpen gewonnenen überein; der kosmische Ursprung kann somit als gesichert gelten. — Nebenher werden Resultate erzielt über die Abhängigkeit der Eigenstrahlung von der Spannung, über die Variation der Höhenstrahlung mit dem Luftdruck (— 0,6 % Änderung pro mm Hg) und über die Fehlerzusammensetzung. Aus Messungen verschiedener Beobachter ist eine Abnahme der relativen Amplitude der Höhenstrahlungsschwankung mit wachsender Luftmasse angedeutet. — Eine Fehlerdiskussion zeigt, daß die Messungen von Kolhörster und Büttner und auch die von Steinke eher für als gegen die Existenz der Periode auch in Meereshöhe sprechen.

Problemstellung. Den Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung[1] hat man schon früh außerhalb der Erde im Kosmos gesucht. Die Zunahme der Intensität mit der Höhe und die große, bei irdischen Strahlen nie beobachtete Durchdringungsfähigkeit führten hierzu. Nimmt man eine irgendwie ungleichmäßige Verteilung der strahlenden Quellen im Raum an, so muß bei deren Meridiandurchgang infolge der verminderten atmosphärischen Absorption der Strahlen eine Verstärkung der beobachteten Ionisation auftreten.

Aus den Schwankungen der Strahlung, die Kolhörster[2] 1923 und 1924 am Jungfraujoch beobachtete, läßt sich an sich noch nichts über deren Ursprung aussagen. Daß in Höhen von 2800 m und mehr eine reelle tägliche Periode der Ionisation im geschlossenen Gefäß vorhanden

[1] Zusammenfassende Arbeiten mit Literaturnachweis, z. B.: A. Wigand, Phys. ZS. **25**, 445—463, 1924. W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre. Hamburg 1924. K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 153—159, 1926. V. F. Hess, Die elektrische Leitfähigkeit in der Atmosphäre und ihre Ursachen. Braunschweig 1926.

[2] W. Kolhörster, Berl. Ber. 1923, S. 366—377 und 1924, S. 120—125.

und der Höhenstrahlung zuzuschreiben ist, erweisen die unabhängigen, in der Genauigkeit gegen früher gesteigerten Beobachtungen von Kolhörster[1] und mir[2] aus dem Sommer 1926. Drei Hauptmaxima zeigten sich deutlich in verschiedenen Höhen und an verschiedenen Orten in den Alpen, auch bei Panzerung der Apparate mit Eis oder Blei. Die Amplitude betrug 10 bis 25% der gesamten Höhenstrahlung, etwa das 2- bis 3-fache der Fehlergrenzen.

Zum Beweis des kosmischen Ursprungs dieser Maxima ist es von grundlegender Bedeutung, die Verschiebung ihrer Eintrittszeiten mit der Sternzeit nachzuweisen. Die bisher vorliegenden genaueren Messungen erstrecken sich über etwa einen Monat (Beobachtungen Kolhörsters am Mönchgipfel)[1]; die in dieser Zeit zu erwartende Verschiebung der Zeiten der Maxima gegen Ortszeit um 2 h ist nach Kolhörster eben nachweisbar. Da aber das Eintreten der Extreme nur auf etwa 1 h genau mit den vorhandenen Apparaten beobachtet werden kann, so erscheint diese „Basislänge" doch etwas kurz. Die Beobachtungsreihen im Flachland von Kolhörster und von mir deuteten auch auf einen Einfluß der Sternzeit; doch ist der hier beobachtete Effekt zu klein, als daß man so schwerwiegende Schlüsse aus ihm ziehen könnte. Zudem versucht Steinke[3] aus seinen Messungen die Existenz der Periode in Meereshöhe zu widerlegen.

Hiernach mußte also eine Neubestimmung der Periode versucht werden. Der Abstand von den Versuchen im August/September 1926[1,4] betrug hierbei sechs Monate, die zu erwartende Verschiebung gegen Ortszeit also 12 h. Die damals festgestellten drei Hauptmaxima lagen im Mittel etwa acht Stunden auseinander, nach sechs Monaten mußten also nach Ortszeit die Maxima ungefähr auf die Zeiten der damaligen, übernächsten Minima fallen. Hierdurch erscheint eine Verwechslung mit einer etwaigen ortszeitlichen Periode ziemlich ausgeschlossen.

Die Beobachtungen und ihre Genauigkeit. Nach längeren Verhandlungen wurde als Beobachtungsort die Zugspitze gewählt, und es hat sich gezeigt, daß — abgesehen von der geringeren Stärke der Periode gegenüber dem Jungfraujoch — die Wahl sehr glücklich war.

---

[1] W. Kolhörster und G. von Salis, Berl. Ber. 1927, S. 92—104.

[2] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

[3] E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570—602, 1927.

[4] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

Mit der Bahn ist der Gipfel in 4 h von München zu erreichen; das neue Hotel ermöglichte die Dauerbeobachtungen. Wichtig für uns war der Neubau einer gedeckten Treppe vom Hotel auf den Grat, da der verschneite Pfad nachts ungangbar war. Vom Ausgang dieser Treppe war nur noch ein kurzer — bei Sturm allerdings schwieriger — Weg auf dem Wetterstcingrat zu machen. Die Apparate standen auf dessen Südseite, etwa 2830 m hoch, in einer niedrigen Holzhütte, die die Bahnverwaltung für uns auf dem Firnschnee hatte errichten lassen. Die nähere Umgebung war viele Meter dick verschneit, so daß störende radioaktive Strahlungen des Gesteins ferngehalten wurden. Der Horizont war von SE bis W völlig, von N bis E von etwa 10° Höhe an frei.

Als Apparate dienten die schon früher benutzten und beschriebenen[1] 4-Liter-Ionisationskammern, bei denen die mit Mikroskop ablesbaren Zweifadenelektrometer als Innenelektroden dienen. *A* hat ein Wulfsches Elektrometer mit Nickelstahl-Quarz-Temperaturkompensation nach Kolhörster, die Wandung besteht aus 3 mm starkem Zn. *B* hat ein neues temperaturunempfindliches Quarzschlingenelektrometer nach Kolhörster. *A* war nach der Expedition vom vorigen Sommer geöffnet und gereinigt worden, was die Eigenstrahlung auf die sehr kleine Zahl 2,2 Ionenp./cm³ sec * herabgesetzt hatte. Das Elektrometer arbeitete ausgezeichnet. *B* hatte vor der Reise eine neue Stahlwandung (3 mm) erhalten. Das Elektrometer hat sich nicht bewährt; es zeigte mehrfach bald nach der Neuaufladung sprunghaften Abfall um etwa 1 pars. Deshalb ist trotz der höheren Stromempfindlichkeit — kleinere Kapazität, größere Spannungsempfindlichkeit — für *B* der Versuchsfehler viel größer, dies allerdings auch wegen der dreimal so großen Eigenstrahlung (siehe unten). Die Spannungsempfindlichkeit der Elektrometer wurde mit einem Präzisionsvoltmeter mehrfach an Ort geeicht, einmal auch die γ-Strahlungsempfindlichkeit der Kammern (Evesche Zahl) mit 0,1 mg Ra.

In der Zeit vom 1. bis 12. März wurden beide Instrumente durchweg alle 2 h abgelesen. Die wenigen Lücken in den Beobachtungsreihen (siehe Tabelle 1) sind bei *A* durch Eichungen und durch äußere Umstände entstanden, die bei Apparat *B* entweder durch Aufhören der Sättigungsspannung — Apparat *A* arbeitete stets oberhalb der Sättigungsspannung

[1] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**. 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

* Abgekürzt: $1\,J = 1$ Ionenpaar pro ccm und sec.

für γ-Strahlen, etwa 40 Volt — oder durch Störungen der Fäden. Die Ergebnisse mit B haben nur ergänzenden Wert.

Anfangs wurden jedesmal nacheinander bei beiden Instrumenten die Stellungen der Innen- und Außenränder der Fäden abgelesen, vom 6. März an ebenso dreimal im Abstand von je 2 Min.; ein voller Satz besteht so aus 30 Zahlen, zusammen mit den Zeitangaben. Durch Mittelbildung auf die mittlere der drei Ablesungen und weiter Berechnung des Abfalls für die inneren und die äußeren Fadenränder von Satz zu Satz fallen kleine Ablesefehler heraus. Zugleich bietet die Differenz „Außen- — Innenränder", die ja gleich der Fadenbreite sein muß, eine Kontrolle der Genauigkeit in Skalenteilen. Es ergab sich z. B. für Beobachter Büttner, Apparat A: Fadenbreite (links + rechts)

$2{,}7 \pm 0{,}20$ pars nach der alten Methode,
$2{,}7 \pm 0{,}1$! pars bei Anwendung der dreifachen Ablesung

(1 pars etwa = 1,7 Volt). Wie bekannt, ist die Ionisation N

$$N = \frac{C}{e \,.\, L} \cdot \frac{V_1 - V_2}{t_1 - t_2} \text{ Ionenp. cm}^{-3}\,\text{sec}^{-1},$$

wobei die Kapazität C (0,92 bzw. 0,66 cm für A bzw. B), das Luftvolumen L (4000 bzw. 4180 cm³) und das elektrische Elementarquantum e als konstant angesehen werden können. Die Zeitdifferenz zweier Messungen $t_1 - t_2$ ist mit einer gegen die übrigen Fehler großen Sicherheit bestimmt, so daß praktisch nur Fehler in der Spannungsdifferenz $V_1 - V_2$ wirksam sind. Die Volteichung der Elektrometerskale ist recht genau. Aus dem mittleren Ablesefehler für A von $\delta = \pm 0{,}19$ pars, gefolgert aus der Fadenbreite (siehe oben), folgt ein Fehler in N für $t_1 - t_2 = 2$ Stunden:

$$\Delta N = \text{const} \frac{\delta}{t_1 - t_2} \cdot \sqrt{2} = \pm 0{,}10\, J.$$

Die Ionisation durch die Eigenstrahlung des Gefäßes hängt, wie ich früher[1] zeigen konnte, von der Spannung des Elektrometers ab. Es handelt sich um einen Sättigungseffekt für α-Strahlen (Säulenionisation). Kurz vor der Reise zur Zugspitze wurde im Steinsalzschacht Volpriehausen i. Hann. wie früher die Eigenstrahlung neu gemessen, und zwar über ein großes Spannungsintervall. Danach beträgt sie für A bei einer mittleren Spannung von 220 Volt $2{,}35\, J$ und von 135 Volt $2{,}00\, J$;

[1] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

Tabelle 1. Werte der Höhenstrahlung in J für Apparat A und B und Luftdruck am Gipfelobservatorium.
* = Schneefall. —: es liegt keine Messung vor.

Ionenpaare cm^{-3} sec^{-1} Apparat $\begin{cases} A: \\ B: \end{cases}$
Druck in mm Hg: 500 +

MEZ.:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
März 1																	5,5 / 5,0	6,1 / 5,8	5,9 / 4,8	5,6 / —	5,7 / —			5,6 / —
												5,1	5,6		5,6	5,6	25,6	,5	,6	,7	,9			,8
2											6,4 *	— *	6,2		6,8	—	—	—	—	5,6	5,3		5,3	5,9
											25,3 *	,6	,5		26,0		,2			6,4	,3		,4	5,0
3		5,5	5,6		5,6	6,0	5,6		5,7	5,2	5,7	6,1		6,3		—	—	—	—	27,1	—	6,0		,3
		5,8	5,6		5,8	5,7	6,9			24,5		,5	5,5	4,4			5,7					6,2 *	5,5	5,8 *
		26,9	,5		,2	25,8	,2							,2			23,7					25,0		,1
4	5,7	5,6		5,5		—	—		5,3		5,3	5,6			6,5	5,6					5,2	6,0		5,6
	4,3	5,1		,0		7,0			5,4		5,4	—		5,7	7,1					5,9		4,8		5,3
	25,2	,3				,5			,9		26,0	,2		,3	,3	,3				,3		,4		,3
5	5,6	5,5	5,7		5,3	5,6		5,9	5,9	—	5,2	6,0	6,3	6,3	5,9	5,9	5,9	5,5	5,5	5,9	6,2	6,2	6,1	
		6,4	6,7		—	5,8		5,3			4,4	5,5	6,0	6,0	6,0		6,3	6,5			6,2	6,2	6,3	5,8
	26,2	25,9	,6		,3	24,8		,3	,0		,0	23,4	22,7		,4		,1	21,7		,4	20,6		,4	,7
6	5,8	5,3	5,3		5,7	—		5,8			5,3	5,8		6,0		5,8			5,5	5,8		5,9		5,6
	—	—	5,3		6,0	5,4		5,6			5,4	5,5		5,8		5,1			—	5,2		4,8		4,8
	20,7	,6	,1		19,8	,8		,6			,9	20,0		,1		,4			,4	,7		,8		,6
7	5,6	5,5			5,7	6,1	5,7				5,9	5,5		5,6		6,5		6,1		5,9	5,8		6,0	
		5,8			5,0	6,2					4,7	5,0		5,7		5,5		5,7		5,2	5,1		5,3	
	20,6	,5			,0	19,8		,7			,6	,7		,3		,0		18,6		,5	,2		,1	
8		6,0	5,9		—	—	—	—	—	—	—	—	5,7		6,4			6,2		5,6	6,1		6,1	
		—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—			,0		— *	— *		— *	
		18,0	17,4										18,5		18,1					,1	,1		,1	
9		6,1	6,0			—	6,2		6,2		5,9		6,0		6,1		6,2		5,8		6,0			5,7
		— *	— *				5,1 *		4,5 *		6,0		5,6		5,6		—		5,7		5,6			5,5
		18,1	,1				,4		19,0		,4		,6		,8		,8		,9		,9			,2
10		6,0	5,9			6,3	6,0		6,2		6,2		5,7		5,8	5,8	5,6		6,0	6,0	6,0	6,0		5,7
		5,5	—			5,5	—		5,2		4,9 *		5,3 *		5,8	—	5,0 *		5,0 *	5,1 *	—	5,8 *		—
		18,5	17,7			,5	,6		18,1		18,3		,7		,8	19,3			20,2	21,0		,8		22,3
11		5,6		6,2			5,7	5,8		5,9		6,0			6,3		5,9			5,7	5,5	6,2		5,5
		5,4		—			5,3	5,6		—		5,3			—		5,5			5,1	5,5	—		5,5
		22,5		,5			,7	23,0		,5		,9			,9		24,0			,2	,3	,4		,6
12		5,4			5,9		5,4		5,7			5,5		5,8		5,2			5,3		5,7	6,1		
		—			—		5,8		—			5,6		—		5,7			—		—	—		
		24,7			,6		,6		25,1			,8		,7		,8			,8		,6	,4		,0
13															5,3	5,7								
															—	—								

	Mittel:																							
A 5,0 +	,62	,52	,65	,85	,81	,97	,78	,84	,78	,79	,62	68,	,87	,94	,85	,94	,82	,87	,74	,79	,74	,99	,97	,73
	Druckkorrigiert:																							
A'	−,07	−,19	−,18	−,08	−,03	+,17	+,09	−,12	−,16	−,09	−,27	−,10	−,03	+,17	+,09	+,14	+,05	+,05	−,13	−,01	−,12	+,15	+,03	−,07
	Mittel:																							
B 5,0 +	,10	,60	,66	,70	,88	,99	,86	,69	,35	,26	,33	,37	,53	,49	6,15	—	5,71	,81	,29	,48	,49	,70	,63	,35
	$C = (5A' + B)/6$:																							
	−,01	+0,7	,10	,18	,27	,45	,23	,15	,01	,03	−,07	+,06	,16	,28	,43	,40	,27	,30	,01	,16	,08	,34	,22	,07

bei B für 180 Volt $6{,}55\,J$, 160 Volt $6{,}4\,J$ und für 90 Volt $6{,}2\,J$. Bei Apparat A sind für die Zugspitzenmessungen diese Werte — für andere Spannungen mit entsprechenden Zahlen — in Tabelle 1 in Abzug gebracht. Dann zeigt eine Untersuchung keinen Einfluß der Spannung auf die Ionisation mehr, ein Beweis für die Richtigkeit der Methode. Eine Ordnung der Messungen von B auf der Zugspitze nach der Spannung ergab dagegen für die Gesamtstrahlung (Eigen- + Höhenstrahlung) einen stärkeren Einfluß, wie dies Fig. 1 im Vergleich mit den Schachtversuchen zeigt. Es darf angenommen werden, daß dies Verhalten allein der Eigenstrahlung zuzuschreiben ist, da für gewöhnliche γ-Strahlen schon bei 60 Volt volle Sättigung herrscht. Für die Berechnung der Höhenstrahlung in Tabelle 1 wurde die Eigenstrahlung bei 180 Volt zu $6{,}55\,J$ angesetzt und für kleinere Spannungen die auf der Zugspitze gefundene Variabilität benutzt (gestrichelte Linie in Fig. 1).

Da die Stärke der Höhenstrahlung von der überliegenden Masse abhängt, muß sie es auch von den Änderungen des Luftdrucks[1,2]. Nach den Höhenmessungen ist eine Änderung der Strahlung von etwa $-0{,}8\,\%$ bei Änderung des Druckes um 1 mm Hg zu erwarten. Aus meinen Gebirgsmessungen von 1926 ließ sich dieser Einfluß leider nicht erkennen, da für den Guslarferner keine Barogramme vorliegen, während Anfang September am Jungfraujoch der Druck so konstant war (größte Tagesschwankung 1,8 mm), daß sein Einfluß in der täglichen Periode völlig unterging. Auf der Zugspitze waren wir Anfang März zwar dauernd im Bereich einer Zyklone, doch war die Druckschwankung (Extreme 517,2 und 527,3, gemessen auf dem nahen Gipfelobservatorium in 2964 m Höhe) zur Untersuchung des Druckeinflusses groß genug. Hierzu wurden die Messungen mit Apparat A, die zu einem bestimmten Druckintervall — von Millimeter zu Millimeter — gehören, gemittelt (siehe Tabelle 1). Auch dann noch streuen wegen des Einflusses der täglichen Periode der Höhenstrahlung die Werte, doch ist aus Fig. 2 deutlich ein Steigen der Strahlung mit sinkendem Barometer erkennbar; die Änderung beträgt etwa $-0{,}6\,\%$ pro mm Hg (theoretisch $-0{,}8\,\%$, siehe oben). In Meereshöhe fanden Myssowski und Tuwim[1] $-0{,}7\,\%$ und Steinke[2], allerdings für Strahlung aus der Zenitumgebung, $-1{,}1\,\%$ pro mm Hg. Man kann hieraus den Absorptionskoeffizienten in Luft berechnen; er stimmt, wie der oben angegebene theoretische Wert des Druckeinflusses zeigt,

[1] L. Myssowski und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146—150, 1926.
[2] E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570—602, 1927.

annähernd mit dem exakten, aus den Ballon- und Flugzeugmessungen abgeleiteten überein.

Außer diesen Einflüssen konnten keine Störungsquellen beobachtet werden. Schneefälle und -stürme (mit * in Tabelle 1 bezeichnet) erscheinen wirkungslos.

Die tägliche Periode auf der Zugspitze. Sämtliche Messungen sind in Tabelle 1 halbschematisch aufgetragen, und zwar jeweils die Höhenstrahlung für A und B und der Luftdruck untereinander. Als Zeit der Eintragung wurde die mittlere Zeit der Beobachtung, auf halbe Stunden abgerundet, gewählt und die Zahl sinngemäß auf die volle Stunde bzw. auf Lücke geschrieben. Darunter folgen die Stundenmittel; hierbei sind die auf Lücke stehenden Ziffern vorwärts und rückwärts je mit

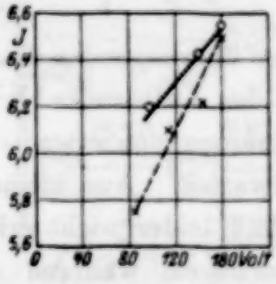


Fig. 1. Abhängigkeit der Eigenstrahlung von der Spannung. Apparat B.
○ Im Salzschacht.
× Zugspitze.

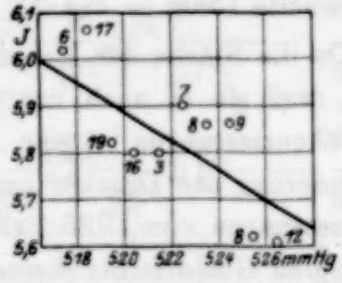


Fig. 2. Abhängigkeit der Höhenstrahlung vom Luftdruck. Die Zahl der gemittelten Einzelbeobachtungen ist an die Punkte geschrieben.

dem Gewicht 1, die auf den vollen Stunden mit dem Gewicht 2 eingeführt. Zu den so berechneten Mitteln von A und B treten als A' die Werte von A, nach Abzug der mittleren Strahlung bei dem betreffenden Druck (Fig. 2), und schließlich als C die Mittel aus A' (Gewicht 5) und B (Gewicht 1).

Aus den Abweichungen vom Stundenmittel ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate deren Fehler. Im Mittel über alle 24 Werte ergibt sich

$$\text{für } A\colon \pm 0{,}09\,J \text{ (für } A' \text{ etwa } \pm 0{,}075\,J)$$

$$\text{und für } B\colon \pm 0{,}205\,J.$$

(Im August/September[1] wurde für die Periodenmessungen der fast gleiche mittlere Fehler $\pm 0{,}08\,J$ für A gefunden.) Entsprechend diesen Fehlern

[1] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**. 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

wurden für die endgültige Mittelkurve C die Werte von A' mit dem fünffachen Gewicht angesetzt.

Als mittlerer Fehler einer Einzelmessung ergibt sich für A: $\pm 0{,}22\,J$, für das druckkorrigierte A': $\pm 0{,}18\,J$. Diese Zahl wird sich zusammensetzen aus dem Ablesefehler $\Delta N = \pm 0{,}10\,J$ (siehe oben), der statistischen Schwankung der α-Eigenstrahlung (bei Apparat A treten im Mittel $3^1/_2$ α-Teilchen pro Min. auf, falls für sie Sättigung herrscht) $\pm 0{,}11\,J$ und aus der Abweichung, entstanden durch Abrundung der Beob-

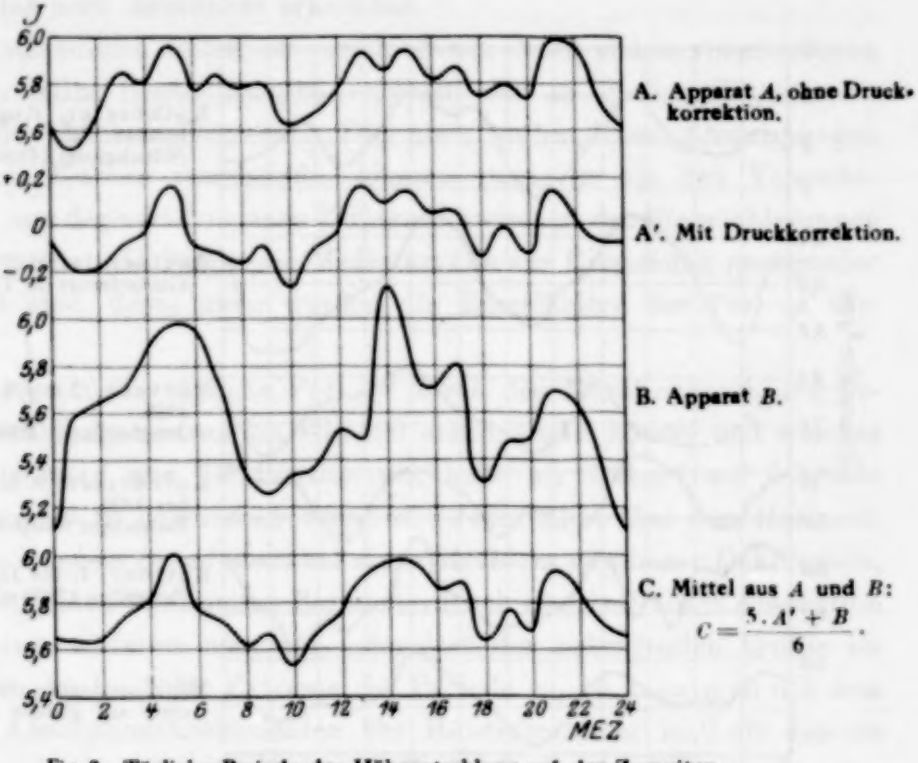


Fig. 3. Tägliche Periode der Höhenstrahlung auf der Zugspitze.

achtungszeiten bei der Eintragung in Tabelle 1 auf halbe Stunden (höchstens $\pm 0{,}05\,J$), vielleicht auch noch aus kleinen Fehlern in der Volteichung.

Die Stärke der Höhenstrahlung beträgt im Mittel $5{,}8\,J$ für A und $5{,}6\,J$ für B. Die richtigen Zahlen für diese Höhe — nach den Flugzeugmessungen — liegen etwas höher. Dies ist vielleicht verursacht durch Abblendung der unteren 10^0 des N-Himmels durch den Grat. Die Radiumeichungen ergaben oben eine um 13 bzw. 11% kleinere γ-Strahlenempfindlichkeit als in Göttingen (Evesche Zahl für A: 4,57 und $3{,}97 \cdot 10^9$, für B: 4,08 und $3{,}63 \cdot 10^9$ in Göttingen bzw. auf der Zugspitze). Daß diese Änderung und damit auch der zu kleine Wert der Höhen-

strahlung durch teilweises Auslaufen des inneren Überdruckes erzeugt wurde, ist wenig wahrscheinlich.

Die Werte für A, A', B und $C = \frac{5A' + B}{6}$ aus Tabelle 1 sind in Fig. 3 aufgetragen. Der Vergleich von A und A' lehrt sogleich die Einflußlosigkeit des Barometereffektes auf die tägliche Periode der Höhenstrahlung. — Beide Apparate zeigen Hauptmaxima um 5, 14 und 21 h MEZ, außerdem erscheinen Nebenmaxima, die aber an der Fehlergrenze

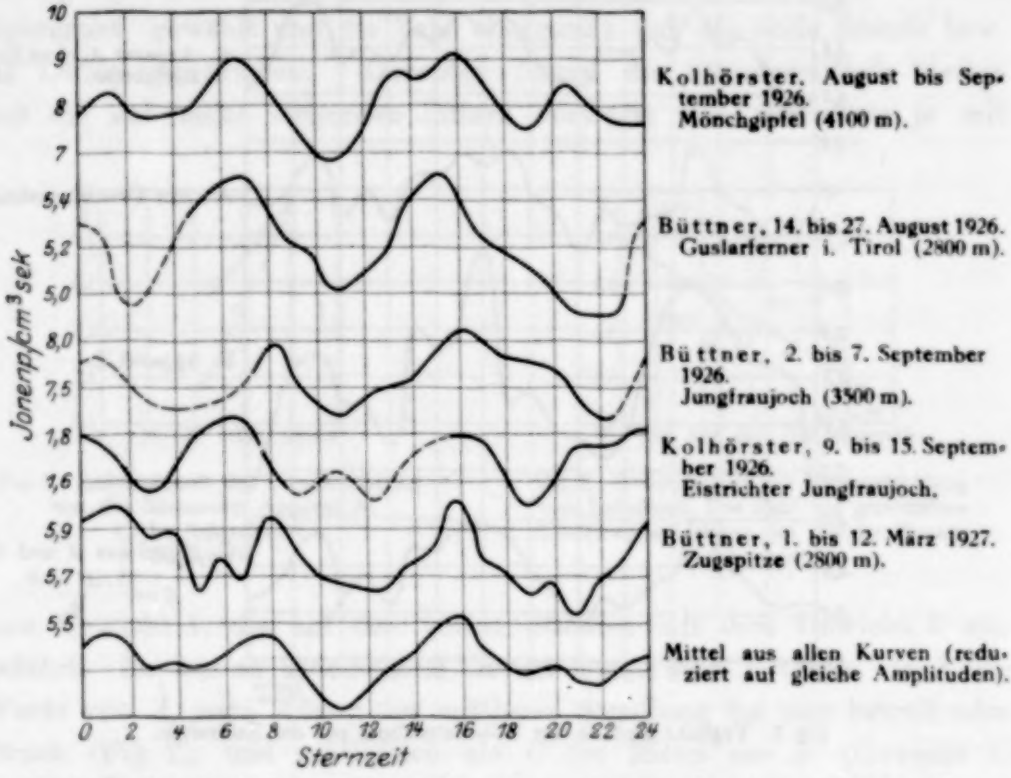


Fig. 4. Tägliche Periode der Höhenstrahlung in verschiedenen Monaten; nach Sternzeit. --- Unsicher.

liegen, um 9, 17 und 19^h; besonders ausgeprägt sind die Minima gegen 1 h und um 10 h. Die Amplitude beträgt (für C) 0,46 J, d. h. 8% der Höhenstrahlung und das $2^1/_2$ fache der Fehlergrenzen.

Die Sternzeitlichkeit der Periode. In Fig. 4. sind die vier als brauchbar anzusehenden Periodenmessungen von Kolhörster[1] und mir[2] in Abhängigkeit von der Sternzeit gezeichnet. Sie verteilen sich

[1] W. Kolhörster und G. von Salis, Berl. Ber. 1927, S. 92—104.

[2] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

insgesamt über sechs Wochen, genügen aber (siehe oben) noch nicht zur sicheren Entscheidung der Frage der Sternzeitbedingtheit. Darunter ist dann die Kurve *C* (Fig. 3) von der Zugspitze gezeichnet. Es zeigt sich sogleich eine deutliche Übereinstimmung mit den sechs Monate vorher gewonnenen Kurven. Als reell und sternzeitlich müssen hiernach die Maxima um 1, 7 und 16 h Rektaszension angesehen werden. Besonders charakteristisch ist das tiefe Minimum um 11 h. In der letzten Kurve, die das Mittel der fünf oberen, alle auf gleiche Amplitude reduziert, darstellt, ist dies noch deutlicher erkennbar.

Zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten und in verschiedenen Höhen angestellte Beobachtungen ergeben also in großen Zügen nach Sternzeit die gleichen Extreme. Die noch vorhandenen Abweichungen der einzelnen Kurven voneinander können zwanglos aus den Versuchsfehlern und aus der verschiedenen Zeitdauer zwischen den Einzelablesungen gedeutet werden. (Je länger die Meßintervalle zur Erreichung genügender Genauigkeit sind, desto mehr werden die Einzelheiten der Periode verwischt.)

Darüber, ob die tägliche Periode durch den Meridiandurchgang bestimmter Strahlungszentren am Himmel erzeugt sein könne, und welches deren Ausdehnung und Deklination sei, habe ich früher[1] auf folgende Weise Aufschluß zu bekommen versucht. Jeder Höhe über dem Horizont, d. h. also auch jedem Stundenwinkel eines Strahlers gegebener Deklination, entspricht für einen bestimmten Barometerdruck eine bestimmte Absorption der Strahlung. Nimmt man als Intensität der betreffenden Quelle im Meridian den Abstand der Extreme der Periode an, so kann man mit dem bekannten Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Luft den zu erwartenden Verlauf der Ionisation vor und nach der Kulmination berechnen. Es ergab sich für die Kurven vom Guslarferner und Jungfraujoch[1] (siehe auch Fig. 4) die beste Übereinstimmung von Rechnung und Messung für engbegrenzte Strahlungsgebiete (höchstens 20° in Rektaszension), die dem Himmelsäquator nahe stehen. Nach einer Neuberechnung mit derselben Formel gilt dies auch für das Mittel aus allen Kurven in Fig. 4. Dieser erste Versuch, eine genauere örtliche Festlegung der Herkunft der Höhenstrahlung zu erzielen, gilt vor allem für die Hauptmaxima um 8 und 16^h Sternzeit.

Wir müssen annehmen, daß es außer diesen Einzelquellen eine praktisch gleichmäßig verteilte strahlende Materie gibt, deren Wirkung den

[1] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

„kontinuierlichen Untergrund" der Periodenkurven erzeugt. Der Anteil dieser beiden Strahlungsgattungen an der Ionisation scheint nicht überall gleich zu sein. In Tabelle 2 sind die in verschiedenen Höhen beobachteten Amplituden der Schwankung (Abstand der Extreme relativ zur Gesamtstrahlung) mit ihrem zu erwartenden Fehler (mittlerer Fehler der Mittelkurve mal $\sqrt{2}$, relativ zur Gesamtionisation) eingetragen.

Tabelle 2. Relative Amplitude der täglichen Periode.

Nr.	Ort	Höhe km	Amplitude %		Beobachter
1	Mönchgipfel	4,1	18 bis 27	± 5*	Kolhörster[1]
2	Jungfraujoch	3,5	15	± ?	„ [2]
3	„	3,5	12	± 1,4	Büttner[3]
4	Guslarferner	2,8	10	± 2,0	„ [3]
5	Zugspitze	2,8	8	± 2,0	„
6	Göttingen, Dorfmark	0	11	± 4	„ [4]
7	Königsberg i. Pr.	0	5,1**	± 2,2	Steinke[5]

Die Amplitudenangabe vom Mönch, Nr. 1, ist nicht ganz sicher, da die Bestimmung der Eigenstrahlung zweifelhaft ist[3], sie dürfte aber kaum unter 18% liegen. — Als Nr. 6 ist trotz der Unsicherheit, die dieser Arbeit anhaftet, der Wert für Messungen angegeben, die ebenso wie die von Kolhörster[1] in Berlin Anzeichen einer sternzeitlichen Periode im Flachland ergeben hatten[4]. Es liegen drei Reihen mit Apparat *A* vor, der mit Eisen gegen die Erdstrahlung gepanzert war. Natürlich ist der Beweis, daß es sich um Schwankungen der Höhenstrahlung handelt, nicht streng, für die Realität der gemessenen Periode spricht aber eine Berechnung der Genauigkeit: Der mittlere Fehler der Stundenmittel, also der mittleren Periodenkurve, ist $\pm 0{,}04\,J$, die Amplitude im Mittel $0{,}16\,J$ bei etwa $1{,}8\,J$ Gesamtstrahlung. Als mittlerer Fehler einer Einzelmessung ergibt sich $\pm 0{,}14\,J$; hier überwiegt die statistische Schwankung der Eigenstrahlung ($\pm 0{,}12\,J$ für $2{,}6\,J$ Eigenstrahlung und

* Der Fehler ist nicht genau angebbar, da keine Einzelzahlen veröffentlicht sind. Er wurde der graphischen Darstellung entnommen.

[1] W. Kolhörster und G. von Salis, Berl. Ber. 1927, S. 92—104.

[2] W. Kolhörster, ebenda 1923, S. 366—377; 1924, S. 120—125.

[3] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 153—160, 1927).

[4] ZS. f. Geophys. **2**, 190, 1926.

[5] E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570—602, 1927.

** Nur Strahlen aus Zenitnähe.

$1{,}5 \cdot 10^5$ Ionen pro α-Teilchen) bereits die Ablesefehler erheblich. Eine Steigerung der Ablesegenauigkeit hat also wenig Sinn, auch für die Bergversuche nicht, solange nicht durch Feinregistrierung die Wirkung des einzelnen α-Teilchens erkennbar wird.

In Tabelle 2 ist endlich als siebente auch die von Steinke[1] gemessene Periode angegeben, wobei meine Darstellung von der, die Steinke selbst für seine Messungen gab, abweicht. Seine Amplitude von $0{,}029\,J$ bei einem mittleren Fehler der Stundenmittel von $\pm 0{,}009\,J$ kann recht wohl reell sein; die Zeiten der Hauptmaxima, 16 und 6 h Rektaszension, und des Hauptminimums um 11 h stimmen durchaus zu unseren Gebirgsmessungen. Die relative Amplitude beträgt etwa 5% (0,029 zu 0,63 bzw. $0{,}48\,J$, letzteres je nach Wahl der noch nicht endgültig bestimmten Eigenstrahlung), also die Hälfte — nicht ein Zehntel — der von uns gefundenen.

Sollte aber die von Steinke beobachtete Schwankung wirklich keine reelle Periode darstellen (was wegen der geringen Zahl der Messungen trotz der eben angeführten Betrachtung über Fehler usw. möglich ist), so kann es dafür zwei Gründe geben: Entweder nimmt die Amplitude der Periode, wie dies für die Höhenbeobachtungen in Tabelle 2 angedeutet ist, mit wachsender Luftmasse ab, dies kann verschiedene Gründe haben, z. B. den, daß die Einzelzentren eine weichere Strahlung aussenden (in diesem Falle müßte man die von Kolhörster und mir gefundenen Messungen im Flachland als gefälscht ansehen), oder die strahlenden Zentren haben eine Deklination kleiner als $+ 22^0$. Tiefer liegende Quellen werden bei Steinke durch den überragenden Bleipanzer ganz oder teilweise unwirksam gemacht.

Zusammenfassend kann hier gesagt werden: Beobachtungen auf Bergen ergeben mit Sicherheit eine von der Sternzeit abhängige tägliche Periode der Höhenstrahlung. Die Versuche in Meereshöhe sprechen eher für als gegen diesen Befund.

Weitere Arbeiten in Meereshöhe — aber ohne den seitlichen Bleipanzer — werden das letzte entscheiden müssen. Versuche in verschiedenen Höhen zur Bestimmung der Abhängigkeit der relativen Amplitude von der Höhe sind erwünscht. Als Hauptaufgabe der Höhenstrahlungsforschung hat nun aber eine genauere Lokalisierung der Zentren am Himmel zu gelten, durch Untersuchung der Periode in

[1] E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570—602, 1927.

verschiedenen Breiten und durch Absuchen des Himmels mit einem starken Bleirohr enger Öffnung[1].

Die Mittel für Apparate und Reisen gab auf Anregung von Herrn Geheimrat Wiechert die Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Der Zugspitzen-Observator Herr Dr. Lipp verschaffte mir die nötigen meteorologischen Werte. Die Zugspitzbahn-A.-G. kam uns in manchen technischen Dingen sehr entgegen. — Allen sei hiermit herzlich gedankt.

Potsdam, Meteorologisches Observatorium, den 26. August 1927.

---

[1] K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 161—184, 1927 (zusammengefaßt: Naturw. **15**, 158—160, 1927).

Berichtigung zu der Arbeit: Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen.

Von **E. Wigner** in Berlin.

(Eingegangen am 8. September 1927.)

1. Bei der Ableitung der Rekursionsformeln (12), (12a), (12b) in zitierter Arbeit[1] ist mir ein Fehler unterlaufen. Genannte Formeln lauten richtigerweise:

$$\begin{aligned} D^l_{jk}\cos\beta &= u_j\, u_k D^{l-1}_{j,k} + v_j\, v_k D^l_{j,k} + w_j\, w_k D^{l+1}_{j,k},\\ D^l_{jk}\sin\beta e^{-i\alpha} &= u^-_j\, u_k D^{l-1}_{j-1,k} + v^-_j v_k D^l_{j-1,k} + w^-_j w_k D^{l+1}_{j-1,k},\\ D^l_{jk}\sin\beta e^{i\alpha} &= u^+_j\, u_k D^{l-1}_{j+1,k} + v^+_j\, v_k D^l_{j+1,k} + w^+_j w_k D^{l+1}_{j+1,k} \end{aligned}$$

mit

$$u_\lambda = \frac{\sqrt{l^2-\lambda^2}}{\sqrt{l}\sqrt{2l+1}},\quad v_\lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{l}\sqrt{l+1}},\quad w_\lambda = \frac{\sqrt{(l+1)^2-\lambda^2}}{\sqrt{l+1}\sqrt{2l+1}},$$

$$u^-_\lambda = -\frac{\sqrt{l+\lambda}\sqrt{l+\lambda-1}}{\sqrt{l}\sqrt{2l+1}},\quad v^-_\lambda = \frac{\sqrt{l-\lambda+1}\sqrt{l+\lambda}}{\sqrt{l}\sqrt{l+1}},\quad w^-_\lambda = \frac{\sqrt{l-\lambda+1}\sqrt{l-\lambda+2}}{\sqrt{l+1}\sqrt{2l+1}},$$

$$u^+_\lambda = \frac{\sqrt{l-\lambda-1}\sqrt{l-\lambda}}{\sqrt{l}\sqrt{2l+1}},\quad v^+_\lambda = \frac{\sqrt{l+\lambda+1}\sqrt{l-\lambda}}{\sqrt{l}\sqrt{l+1}},\quad w^+ = -\frac{\sqrt{l+\lambda+1}\sqrt{l+\lambda+2}}{\sqrt{l+1}\sqrt{2l+1}}.$$

L. c. fehlten die Glieder mit den v. Man leitet diese Formeln ab, indem man die Darstellung $D^l_{jk}\,D^1_{i\varkappa}$ ausreduziert.

2. Hierdurch ändert sich Punkt 15. Außer den dort erwähnten Übergängen sind nämlich noch Übergänge mit $\Delta l = 0$ zwischen normalen und gespiegelten Termen erlaubt.

Die Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl lautet also:

Ist ein Zustand aufgebaut aus einem l_1-, einem l_2- usw. und einem l_n-Elektron und hat er dabei die azimutale Quantenzahl l, so ist er normal oder gespiegelt, je nachdem $l_1 + l_2 + \cdots l_n - l$ eine gerade oder ungerade Zahl ist[2].

Es kommen Übergänge vor: mit $\Delta l = \pm 1$ von normalen in normale, von gespiegelten in gespiegelte Terme; mit $\Delta l = 0$, wenn $l \neq 0$ ist,

---

[1] ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927.

[2] l. c. Punkt 25.

von normalen in gespiegelte, gespiegelten in normale Terme[1]. Alle anderen Übergänge sind verboten.

Man beweist dies ganz nach Punkt 15. Diese Auswahlregel (wie auch das Verbot von Interkombination zwischen verschiedenen Multiplettsystemen) gilt zunächst nur — wie l. c. auseinandergesetzt — unter Vernachlässigung der Elektronenrotation, d. h. bei kleiner Multiplettaufspaltung. Die Elemente niedriger Ordnungszahl (z. B. Stickstoff) fügen sich diesen Verboten noch gut, während sie bei den höheren Elementen durchbrochen werden.

3. Auch in Punkt 18 muß man noch einige Glieder in Betracht ziehen, wodurch jedoch das Resultat nicht geändert wird.

4. In Punkt 20 kommen zu den Formeln (18) noch folgende hinzu:

	Relative Intensität
$l, m \to l, m$ (π-Komponente)	m^2
$l, m \to l, m+1$ (σ-Komponente) . .	$\frac{1}{2}(l+1+m)(l-m)$

Auch diese Formeln stehen bei Born, Heisenberg und Jordan[2].

Es ist zu beachten, daß solche Übergänge nur von normalen in gespiegelte Terme oder umgekehrt vorkommen.

Alles andere bleibt ungeändert.

Berlin, Inst. f. theoret. Phys. d. Techn. Hochschule.

[1] Diese Auswahlregel ist empirisch zuerst von O. Laporte (ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924) und H. N. Russell (Science **59**, 512, 1924) mit Bezug auf „ungestrichene" und „gestrichene" Terme gefunden worden, welche Einteilung nach W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925) mit der Einteilung in „normale" und „gespiegelte" Terme identisch ist. Hierauf machte mich freundlichst Herr W. Pauli jr. aufmerksam.

[2] ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

Berichtigung

zu der Arbeit: Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik[1]. Von J. Beckenkamp in Würzburg.

S. 380, Z. 13 v. u. lies: ... Druck als die Ursache der positiven Elektrizität statt ... Druck als die positive Elektrizität.

[1] ZS. f. Phys. **45**, 369, 1927.

Zur Theorie des Zusammenstoßes von Atomen mit langsamen Elektronen.

Von **Lucy Mensing** in Tübingen.

(Eingegangen am 13. September 1927.)

Das Stoßproblem langsamer Elektronen wird für das Atommodell einer geladenen Kugelschale streng nach der Wellenmechanik durchgerechnet. Das Ergebnis ist ein wesentlich anderes als bei dem entsprechenden optischen Problem der Beugung von Lichtwellen an kleinen Teilchen. Der Wirkungsquerschnitt geht nicht wie beim optischen Problem mit $1/\lambda^4 \sim v^4$ (v = Geschwindigkeit der Elektronen) gegen Null, sondern nimmt für langsame Elektronen einen festen Grenzwert an. Dieser ist sehr stark abhängig vom Kugelradius und von der Kernladung; bei geeigneten Radien liegt er weit unter dem Atomquerschnitt. — Quantitative Aussagen für die verschiedenen Edelgase lassen sich nicht machen, da sich das Schalenmodell als viel zu grobe Idealisierung für dieses Problem erweist.

Einleitung. Bei der Untersuchung der Wirkungsquerschnitte der Edelgase für langsame Elektronen fand Ramsauer, daß mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit ein Maximum des Wirkungsquerschnitts erreicht wird, nach dessen Überschreitung der Querschnitt bei den schweren Edelgasen auf Bruchteile des gaskinetischen Wertes herabsinkt. In der Folge wurden auch bei verschiedenen Molekülen ein oder mehrere Maxima gefunden[1]; eine Abnahme weit unter den gaskinetischen Wert ist bisher aber nur noch bei CH_4 nachgewiesen.

W. Elsasser[2] versuchte den Ramsauereffekt zu erklären als Beugungseffekt der de Brogliewellen am Atom in Analogie zu den ganz ähnlichen Kurven, die man in der Optik für die Zerstreuung von Lichtwellen an kleinen Teilchen als Funktion der Wellenlänge experimentell und theoretisch erhält[3].

Die Bornsche[4] Behandlungsweise des Stoßproblems nach der Wellenmechanik ist für langsame Elektronen ungeeignet, da dann das angewandte Näherungsverfahren schlecht konvergiert; darum sollte für ein einfaches Modell versucht werden, das Problem streng durchzurechnen. Da die Abnahme des Wirkungsquerschnitts zu Werten weit unterhalb

---

[1] Literatur bei J. Franck und P. Jordan, Hand. d. Phys. XXIII, S. 643 und bei E. Brüche, Ann. d. Phys. **83**, 1065, 1927.

[2] W. Elsasser, Naturw. **13**, 711, 1925.

[3] Vgl. z. B. G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[4] M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926 (l. c. I).; Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Gött. 1926, S. 147 (l. c. II).

des gaskinetischen Querschnitts mit Sicherheit bisher nur bei Edelgasen (und CH_4) beobachtet ist, liegt die Vermutung nahe, daß dieser Effekt an die kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Atome gebunden ist, die nach Pauli[1] und Unsöld[2] keine festen Quadrupole oder höheren Pole haben. Das Potential eines Edelgases läßt sich für $r \gg a$ und $r \ll a$ approximieren durch dasjenige eines Kerns mit einer bzw. mehreren geladenen Kugelschalen vom Radius

$$a = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$$

($a_0 = 0{,}532 \cdot 10^{-8}$), wenn man die Wechselwirkung der Elektronen aufeinander außer acht läßt[3]. Wir bedienen uns dieses Schalenmodells, da nur hierfür die Rechnung ohne zu große mathematische Schwierigkeiten durchführbar ist. Wir vernachlässigen also sowohl die nach Schrödinger bestehende Verschmierung der Ladung über den ganzen Raum und die durch die Vertauschbarkeit des stoßenden Elektrons mit den Atomelektronen möglichenfalls bedingten Resonanzeffekte, als auch die Polarisierbarkeit des Atoms durch das stoßende Elektron. Die durch Ladungsverschmierung und Polarisierbarkeit bedingte Abänderung des Potentials ist für das H-Atom aus einer Arbeit von Unsöld[4] ersichtlich; für die Edelgasschalen dürfte sie entsprechend sein. Es ist zu erwarten, daß gerade bei dem vorliegenden Problem das Ergebnis sehr empfindlich gegen die angegebene Idealisierung des Potentials sein wird, da die Energie des stoßenden Elektrons sehr klein ist. Das starke Anwachsen des Wirkungsquerschnitts über den gaskinetischen Wert kann man mit dem vorliegenden Modell nicht erhalten, da dies wesentlich durch die Polarisierbarkeit bedingt ist, wie schon die klassische Rechnung von Zwicky[5] ergeben hat. Es wurde jedoch erwartet, daß das Modell die Abnahme des Wirkungsquerschnitts unter den gaskinetischen Wert richtig ergeben würde.

Da sich im Laufe der Rechnung zeigte, daß sich quantitative Aussagen über den Effekt auf Grund des angewandten Modells nicht machen lassen, soll hier nur der Gang der Rechnung und das Ergebnis kurz angegeben werden.

§ 1. Es falle ein Elektronenstrom mit der homogenen Geschwindigkeit v in Richtung der z-Achse auf ein Atom. Dieses wird idealisiert

---

[1] W. Pauli, Handb. d. Phys., XXIII, S. 248 ff.
[2] A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
[3] Derselbe, l. c. S. 360.
[4] Derselbe, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.
[5] F. Zwicky, Phys. ZS. **24**, 171, 1923.

durch einen Kern der Ladung $Z.e$ und eine Kugelschale vom Radius a mit einer Ladung $-Ze$. Der Elektronenstrom wird nach Schrödinger dargestellt durch eine ebene Welle

$$\Psi^e = \psi^e e^{2\pi i \nu t}; \quad \psi^e = e^{ikz}$$

mit

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mW} = \frac{2\pi m v}{h},$$

deren Beugung an dem Atom untersucht wird. Das Beugungsproblem wurde in Analogie zu dem entsprechenden optischen Problem gelöst[1]. Doch ist es rechnerisch wesentlich komplizierter, da man in der Optik mit zwei konstanten Brechungsindizes im Innern und Äußern der Kugel rechnet, während hier das Potential und damit der „Brechungsindex" im Innern vom Ort abhängig ist und im Kugelmittelpunkt sogar unendlich wird. Es ist darum von vornherein hier ein wesentlich anderes Resultat als im optischen Falle zu erwarten.

Es ist die Schrödingersche Wellengleichung

$$\Delta\psi + \left(k^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V\right)\psi = 0 \tag{1}$$

zu lösen für das Innere der Kugel mit

$$V^i = -\frac{e^2 Z}{r} + \frac{e^2 Z}{a}, \tag{2a}$$

für das Äußere mit

$$V^a = 0. \tag{2b}$$

Auf der Kugelschale sind die Grenzbedingungen zu erfüllen:

$$\psi^i(a) = \psi^a(a); \quad \frac{\partial \psi^i}{\partial r}(a) = \frac{\partial \psi^a}{\partial r}(a). \tag{3}$$

Erstere, da ψ stetig definiert ist; letztere wegen der Erhaltung der Teilchenzahl[2].

Die Lösung im Äußern wird zusammengesetzt aus der einfallenden Welle und der gebeugten, $\psi^a = \psi^e + \psi^b$. Für letztere muß noch die Bedingung erfüllt werden, daß es eine auslaufende Welle ist, d. h. $\sim e^{-ikr}$ für großes r.

(1) wird durch Reihenentwicklungen nach Kugelfunktionen, innen und außen, gelöst:

$$\left.\begin{aligned} \psi^a &= \psi^e + \sum_l A_l f_l^a(r) P_l(\cos\vartheta), \\ \psi^i &= \sum_l \alpha_l f_l^i(r) P_l(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1] Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.
[2] Vgl. Born, l. c. II.

Die Funktionen f_l^a und f_l^i müssen den Differentialgleichungen genügen:

$$f_l^{a\prime\prime} + \frac{2}{r} f_l^{a\prime} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] f_l^a = 0, \tag{5}$$

$$f_l^{i\prime\prime} + \frac{2}{r} f_l^{i\prime} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\gamma}{r} - \frac{\gamma}{a}\right] f_l^i = 0, \tag{6}$$

wo

$$\gamma = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} Z = \frac{2Z}{a_0}. \tag{7}$$

(5) hat wegen der oben angegebenen Randbedingung für $r \to \infty$ die Lösung

$$f_l^a(r) = \sqrt{\frac{k}{r}}\, H^{(2)}_{l+1/2}(kr) \tag{8}$$

($H^{(2)}$ = zweite Hankelsche Funktion).

Die Lösung von (6) wird durch folgende hypergeometrische Reihe gegeben[1].

$$f_l^i(r) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{a} - k^2}\, z^l e^{-z/2} \left\{1 + \frac{l+1-\varkappa}{1!\,(2l+2)} z + \frac{(l+1-\varkappa)(l+2-\varkappa)}{2!\,(2l+2)(2l+3)} z^2 \ldots\right\} \tag{9}$$

mit

$$\varkappa = \frac{\gamma}{2\sqrt{\frac{\gamma}{a} - k^2}}; \qquad z = 2r\sqrt{\frac{\gamma}{a} - k^2}. \tag{10}$$

[Die semikonvergente Entwicklung von f_l^i nach $\frac{1}{z}$ ist leider im Falle langsamer Elektronen (z, $\varkappa$ reell) nicht brauchbar].

Die Konstanten A_l, α_l bestimmt man aus den Randbedingungen (3), indem man ψ^e auch nach Kugelfunktionen entwickelt:

$$\psi^e = e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_l C_l F_l(r) P_l(\cos\vartheta) \tag{11}$$

mit

$$C_l = \frac{i^l(2l+1)}{k}\sqrt{\frac{\pi}{2}}; \qquad F_l = \sqrt{\frac{k}{r}}\, J_{l+1/2}(kr). \tag{12}$$

Man erhält dann

$$A_l = -C_l \frac{\frac{1}{k} J_{l+1/2}(ka)\left[\frac{l+1}{a} f_l^i(a) + \frac{df_l^i}{dr}(a)\right] - J_{l-1/2}(ka) f_l^i(a)}{\frac{1}{k} H^{(2)}_{l+1/2}(ka)\left[\frac{l+1}{a} f_l^i(a) + \frac{df_l^i}{dr}(a)\right] - H^{(2)}_{l-1/2}(ka) f_l^i(a)} \tag{13}$$

und kennt damit die Funktion ψ^b.

[1] Vgl. Whittaker-Watson, Modern analysis, S. 337.

§ 2. Die Zahl der in einer bestimmten Richtung abgebeugten Elektronen erhält man nach Born (l. c. II) aus dem Stromvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{h}{4\pi m i}(\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi), \tag{14}$$

und zwar gibt die Normalkomponente von $\mathfrak{S}$ die Zahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehen.

Für die einfallende Welle ist:

$$\mathfrak{S}_z^e = \frac{k \cdot h}{2\pi m}.$$

Die gesamte Zahl der gebeugten Elektronen erhält man als

$$\oint \mathfrak{S}_r^b \, do = \frac{h}{4\pi m i} \sum_{lm} A_l A_m^* \left\{ f_l^a(r) \frac{d f_m^{a^*}}{dr}(r) - f_m^{a^*}(r) \frac{d f_l^a}{dr}(r) \right\}$$

$$\cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} r^2 P_l(\cos\vartheta) P_m(\cos\vartheta) \sin\vartheta \, d\varphi \, d\vartheta = \frac{4hk}{\pi m} \sum_l \frac{|A_l|^2}{2l+1}.$$

Damit wird der Wirkungsquerschnitt

$$Q = \frac{\oint \mathfrak{S}_r^b \, do}{\mathfrak{S}_z^e} = 8 \sum_l \frac{|A_l|^2}{2l+1}, \tag{15}$$

wo nach (13)

$$|A_l|^2 = \frac{|C_l|^2}{1 + \left[\frac{\frac{1}{k} J_{-l-1/2}(ka) \left[\frac{l+1}{a} f_l^i(a) + \frac{d f_l^i}{dr}(a) \right] + J_{-l+1/2}(ka) f_l^i(a)}{\frac{1}{k} J_{l+1/2}(ka) \left[\frac{l+1}{a} f_l^i(a) + \frac{d f_l^i}{dr}(a) \right] - J_{l-1/2}(ka) f_l^i(a)} \right]^2}. \tag{16}$$

Die zahlenmäßige Berechnung von Q wurde zunächst durchgeführt für den Grenzfall ganz langsamer Elektronen, für die $(ka)^2 \ll \gamma a$, d. h. $0{,}0372\, V \ll \frac{a_0}{a} \cdot Z$ (V in Volt gemessen) und $\varkappa = \frac{\sqrt{\gamma a}}{2} = \sqrt{\frac{Z \cdot a}{2 a_0}} = \varkappa_0$. In diesem Falle ist in der Reihenentwicklung (15) für Q nur das erste Glied zu berücksichtigen. Entwickelt man dieses nach ka, so beginnt die Reihe mit einem konstanten Gliede. Der Wirkungsquerschnitt geht also nicht wie bei dem entsprechenden optischen Problem mit $\frac{1}{\lambda^4}$ entsprechend hier mit $k^4 \sim v^4$ gegen Null, sondern hat einen

endlichen Grenzwert[1]. Dieser Grenzwert liegt bei geeigneten Werten von Kernladung und Schalenradius weit unter dem Schalenquerschnitt $q = \pi a^2$, also erst recht unter dem gaskinetischen Querschnitt. Es erscheint also nicht unmöglich, den Ramsauereffekt als Beugungserscheinung zu erklären. Man erhält aber eine sehr starke und unübersehbar schwankende Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von $Z \cdot a$, wie die folgende Tabelle zeigt:

$x_0 = \sqrt{\frac{Za}{2a_0}}$	Q/q	$x_0 = \sqrt{\frac{Za}{2a_0}}$	Q/q
$\leqslant 1$	$\left(\frac{2a}{3a_0}Z\right)^2$	1	16
		1,2	3,13
0,25	0,0085	1,4	1,09
0,3	0,0180	1,5	0,49
0,5	0,263	1,7	0,075
0,6	0,77	2	10,2
0,7	2,87	3	10,1
0,8	16,7	4	4,9
0,9	147		

Zwischen den letzten vier Werten von x_0 schwankt die Funktion Q/q sehr stark. Die genaue numerische Berechnung in diesem Gebiet ist wegen der schlechten Konvergenz der Reihe für $f_0^i(a)$ sehr mühsam.

Aus dieser sehr starken Abhängigkeit von Q vom Kugelradius ist ersichtlich, daß das benutzte Modell nicht gestattet, irgendwelche quantitativen Aussagen für die verschiedenen Edelgase zu machen. Es wurde darum davon abgesehen, ein Modell mit mehreren Schalen durchzurechnen.

Für das Wasserstoffatom, idealisiert durch eine positive Ladung e und eine negative Kugelschale im Abstand a_0, wird $x_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707$, $Q/q \sim 2{,}9$. Für He mit $a = a_0/2$, $Z = 2$ ergibt sich der gleiche Wert, für Ne, wobei die K-Schale mit dem Kern vereinigt gedacht wird, ergibt sich mit $a = a_0/2$, $Z = 8$, $x_0 = 1{,}414$, $Q/q \sim 1$. Da die gaskine-

[1] Um zu untersuchen, warum für die Beugung von Elektronenwellen das Rayleighsche Gesetz nicht gilt, wurde ein Modell durchgerechnet, bei dem das Potential $V(r)$ im Innern durch einen festen Mittelwert ersetzt wurde. Mit $k^{i\,2} = k^2 + U(r)$ $\left(U(r) = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} V(r)\right)$ ergibt sich für kleines k $Q = 4\pi a^2 \left[1 - \frac{\operatorname{tg} k^i a}{k^i a}\right]^2$, d. h. auch ein fester Grenzwert für $k = 0$. Das Rayleighsche Gesetz erhält man hieraus, wenn man setzt $k^i = n \cdot k$ mit konstantem Brechungsindex n wie beim optischen Problem der nichtleitenden Kugel, was aber für Elektronenwellen sinnlos ist.

tischen Atomdurchmesser größer sind als die hier benutzten Kugeldurchmesser, wird also für die drei Atome der Wirkungsquerschnitt kleiner als der gaskinetische Querschnitt. — Für die höheren Edelgase fallen die $\varkappa_0$-Werte in das Gebiet, in dem Q/q stark und unübersichtlich schwankt.

Außer diesem Grenzwert für ganz langsame Elektronen wurde auch für verschiedene Werte von a und Z der Kurvenverlauf des Wirkungsquerschnitts als Funktion von ka berechnet. Die Kurven fallen alle ohne Maximum ab für zunehmende Geschwindigkeiten. Dieser Teil des Ramsauereffekts wird also, wie erwartet, durch die Theorie nicht wiedergegeben. Die gewonnenen Kurven sollen darum hier nicht reproduziert werden.

In einer inzwischen erschienenen Arbeit von Brüche[1] ist auch bei verschiedenen Molekülen eine Abnahme des Wirkungsquerschnitts bis zum gaskinetischen Wert oder sogar etwas darunter festgestellt. Hiernach scheint es, als ob die starke Durchdringbarkeit für langsame Elektronen nicht an den kugelsymmetrischen Charakter des Atoms oder Moleküls gebunden ist, wie man bisher annahm. Es ist darum zweifelhaft, ob eine weniger grobe Idealisierung des Atoms, als die in dieser Arbeit vorgenommene, nämlich Berücksichtigung der kontinuierlich verteilten Ladung und der Polarisierbarkeit, den Effekt für die Edelgase richtig ergeben würde. Es scheint vielmehr möglich, daß die Vertauschbarkeit des stoßenden Elektrons mit den Atomelektronen als allgemeine Eigenschaft jedes Atoms oder Moleküls wesentlich ist für die Erklärung des Ramsauereffekts.

Der Notgemeinschaft, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Tübingen, Institut für theoretische Physik.

[1] E. Brüche, l. c.

(Mitteilung des Physikal. Laboratoriums, Abt.: Heliophysikalisches Institut.)

Die Intensität innerhalb Fraunhoferscher Linien.

Von **M. Minnaert** in Utrecht.

(Eingegangen am 6. September 1927.)

Es werden Messungen an der Wasserstofflinie H_α und an der Calciumlinie K beschrieben. Die Resultate werden mit den Messungen von Klübers verglichen, und die Ursache der Unterschiede wird diskutiert. Für schwächere Linien wird die gesamte Oberfläche der Intensitätskurve gemessen und als Maß für die Linienstärke benutzt. Es wird gezeigt, daß eine Theorie der Fraunhoferschen Linien auf der einfachen Grundlage von Absorption, Emission und Dispersion nicht zum Ziele führt.

Für die Anwendung der Atomtheorie auf astrophysikalische Fragen ist in der letzten Zeit ein immer dringenderes Bedürfnis für Intensitätsbestimmungen in den Spektren der Himmelskörper entstanden. Von verschiedener Seite hat man angefangen, die Spektrallinien in Sternspektren quantitativ zu messen; es scheint aber wünschenswert, diese Untersuchung mit dem Studium des Fraunhoferschen Spektrums der Sonne anzufangen, weil man bei dieser Untersuchung über so viel Licht verfügt, daß es möglich ist, eine sehr starke Dispersion anzuwenden und dadurch viele Fehlerquellen zu vermeiden.

Für alle stärkeren Linien wird man versuchen müssen, die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie von Punkt zu Punkt zu ermitteln und die „Profilkurve" zu zeichnen. Für schwächere Linien ist das unmöglich. Wie aber gezeigt werden wird, kann auch dann die Gesamtintensität der Linie noch gemessen werden, also die Oberfläche der Profilkurve, welche angibt, wieviel Energie in der Linie verschwunden ist.

Im folgenden werden solche Messungen für die starke Linie K des Calciumions, für die rote Wasserstofflinie H_α und für einige Linien im roten Spektralgebiet beschrieben, wo die Linien weniger gehäuft sind und gut einzeln studiert werden können[1].

Das durch das vertikale Fernrohr des Utrechter Heliophysikalischen Instituts gelieferte Sonnenbild hat 12 cm Durchmesser; es wurde absichtlich etwas unscharf eingestellt, um kleine Unterschiede zwischen verschiedenen Punkten der Oberfläche zu verwischen, und der Spalt des Spektrographen auf möglichst wenig gestörte Gebiete in der Nähe des

[1] Die wichtigsten Resultate wurden schon mitgeteilt beim „Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres" im Jahre 1923 und 1927 und sind in den Abhandlungen gedruckt.

Zentrums gerichtet. Für die Aufnahme des Spektrums diente ein Spektrograph mit Autokollimation und 4 m Brennweite; das Plangitter von Rowland gibt in erster Ordnung eine Dispersion von ungefähr 4 Å/mm.

Um die Intensitätsskale zu bekommen, wurde bei meinen ersten Untersuchungen an der *K*-Linie eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Lichtabschwächern gemacht, welche sukzessive vor den Spalt geschoben wurden. Später wurde ein Stufenabschwächer von Zeiss vor den Spalt gebracht, welcher das Spektrum gleichzeitig in sechs verschiedenen Intensitäten nebeneinander liefert[1]. Die Durchlässigkeit eines jeden Streifens wurde für die verschiedenen Wellenlängen mit Monochromator und Thermosäule gesondert bestimmt; die Ausschläge des Galvanometers wurden nach der Methode des Thermo-Relais (Moll und Burger) verstärkt. Diese Eichung der Durchlässigkeit ergab, daß die Farbe des Abschwächers von λ 6800 bis λ 3656 fast vollkommen neutral war; das ist ein großer Vorzug der metallisierten Abschwächer gegenüber Rauchglastreppen. Außerdem zerstreuen sie das Licht nicht, was bei photographischen Abschwächern (geschleierte Platten) leicht zu Fehlern in der Eichung führen kann. Nur muß bedacht werden, daß die Beugung an der Begrenzung des Gitters, parallel zu den Furchen, eine geringfügige Verwaschung der verschiedenen Streifen des Abschwächers geben könnte: es dürfen darum die Streifen nicht zu schmal sein, und der Streifen geringster Intensität darf nicht direkt an einen Streifen maximaler Intensität grenzen. Der Abschwächer muß zwischen zwei dickeren Glasplättchen eingeschlossen werden, um Interferenzen an der halbspiegelnden Schicht zu vermeiden.

Es wurden feinkörnige panchromatische Prozeßplatten (Ilford) benutzt, immer mit einer schwarzen Schicht an der Hinterseite, um Reflexe zu vermeiden. Die Aufnahmen wurden mit Rodinal entwickelt und mit dem Mollschen Mikrophotometer durchgemessen; die registrierten Kurven wurden nach bekannten Methoden in Intensitätskurven umgerechnet.

Die Messung der Intensität innerhalb einer Fraunhoferschen Linie wird durch zahlreiche Fehlerquellen erschwert, welche von verschiedener Seite schon beschrieben sind. Eine besonders wichtige Fehlerquelle bilden die Geister des Gitters; wenn an einem bestimmten Punkte in einer dunklen Spektrallinie die wahre Intensität i gefunden wird, gegenüber i_0 im benachbarten kontinuierlichen Spektrum, so werden die Geister bestimmte Prozente a_1, a_2 ... dieser Intensitäten vertauschen, so daß man anstatt

[1] Über diese Methode, welche im Physikalischen Laboratorium ausgearbeitet wurde, vgl. L. S. Ornstein, Proc. Phys. Soc. **37**, 334, 1925.

der Intensität i messen wird: $i + (i_0 - i)(a_1 + a_2 + \cdots)$. Es ist also die Summe aller Geister auf beiden Seiten der Spektrallinie, welche stört. Darum wurden mit unserem Gitter erst die Linien der Quecksilberlampe untersucht und die Intensität der wichtigsten Geister für die verschiedenen Ordnungen bestimmt; es ergab sich ungefähr eine Proportionalität mit dem Quadrat der Ordnung, wie es die Theorie fordert [1].

Umgekehrt werden auch „Geister" der dunklen Linie im benachbarten Spektrum erscheinen; gerade an solchen breiten Linien wie H_α wird der Intensitätsabfall in den Rändern der Linie dadurch merkbar gestört, und es muß deswegen eine Korrektion eingeführt werden.

Überhaupt ist alles falsche Licht außerordentlich gefährlich; es hat immer zur Folge, daß die Linie „ausgefüllt" wird und zu wenig tief erscheint. Eine Reihe Diaphragmen diente zur Abschirmung des falschen Lichtes im Spektrographenrohr; die Spiegelbilder des Spaltes wurden durch einen schmalen Streifen über der Linse abgeschirmt. Mit Farbenfiltern wurde soviel wie möglich das Licht ausgelöscht, welches nicht zum beobachteten Spektralgebiet gehörte. Das geringe falsche Licht, welches übrigblieb, wurde neben dem Spektrum gemessen und schließlich überall in Rechnung gesetzt.

Es kommt oft vor, daß falsches Licht keine merklichen Schwärzungen mehr gibt, wenn man es allein auf die Platte einwirken läßt, daß es aber sehr deutliche Effekte gibt, wenn es sich zu einer mittelstarken Schwärzung hinzuaddiert. Das ist selbstverständlich eine Folge der Form der Schwärzungskurve; der Anstieg Δs der Schwärzung für eine Intensitätsänderung Δi ist unmerkbar bei geringen Intensitäten, wird viel größer bei mittelstarken Intensitäten, schließlich wieder kleiner bei starker Beleuchtung. Nur die Messung des falschen Lichtes an überexponierten Aufnahmen gibt Sicherheit.

Gegenüber den vielen möglichen Fehlerquellen schien es mir notwendig, durch Vergleichen der Intensitätsverteilung, wie sie sich aus Aufnahmen mit den drei ersten Ordnungen des Gitters ergibt, eine Kontrolle an meinen Messungen zu üben. Geister, falsches Licht, Entwicklereffekte geben ja ganz verschiedene Störungen je nach der Spektralordnung. Nach einiger Mühe gelang es schließlich, die Intensitätsverteilung in der H_α-Linie (hauptsächlich die zentrale Intensität) aus den drei Spektren ungefähr übereinstimmend zu erhalten.

---

[1] M. Minnaert, Versl. Akad. Amsterdam **30**, 257, 1921.

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Messung an der H_a-Linie ist ihre unerwartet große Breite; das Auge sieht das nicht, weil die Intensität so ganz allmählich zunimmt. Aber das Photometer weist nach, daß die sehr verwaschenen Ränder sich über wohl mehr als 50 Å.-E. ausbreiten. Nun wird es aber schwierig, anzugeben, wie die Intensität im kontinuierlichen Spektrum bei Abwesenheit der Linie gewesen wäre; gerade diesen Wert brauchen wir aber, wenn wir in jedem Punkte die Schwächung bestimmen wollen, welche das Spektrum dort erlitten hat.

In Tabelle 1 ist die Lichtverteilung angegeben, wie sie von mir an der Linie H_a bestimmt wurde. Alle Intensitäten sind in Prozenten der Intensität im benachbarten Spektrum gemessen. Die dritte Spalte gibt die Intensitäten nach von Klüber, welche auf S. 616 diskutiert werden. Zwischen der roten und der violetten Seite besteht eine Asymmetrie, die zweifellos reell ist; auch wenn man die Korrektion für die „dunklen Geister" einführt, welche in den Rändern erscheinen müssen, bleibt diese Asymmetrie bestehen, und zwar ist die Intensität an der violetten Seite immer ein wenig geringer. In der Tabelle kommt sie aber nicht zum Ausdruck, weil dort für „Abstand vom Zentrum der Linie" immer das Mittel der Entfernung nach der roten und nach der violetten Seite angegeben wurde.

In Tabelle 2 werden meine älteren Messungen an der K-Linie des Calciums mit den analogen Messungen Schwarzschilds verglichen. Auch hier ist die Asymmetrie deutlich. Anscheinend hat Schwarzschild die Intensität des kontinuierlichen Spektrums höher geschätzt als ich, und wahrscheinlich ist sein Urteil darüber besser als das meinige, weil er ein längeres Stück des Spektrums photometriert hat. Bringt man an meinen Zahlen eine Korrektion hierfür an, so bekommt man die Werte der Spalte 4.

Tabelle 1.

Intensitätsverteilung innerhalb der Linie H_a

Abstand vom Zentrum Å.-E.	Intensität nach Verfasser	Intensität nach von Klüber	Abstand vom Zentrum Å.-E.	Intensität nach Verfasser	Intensität nach von Klüber
0,0	15	35	3,0	84	87
0,2	17		5,0	90	
0,4	28	43	10,0	96	
0,6	47		20,0	99	
0,8	62	69	30,0	99	
1,0	67		40,0	99,5	
1,5	74	83	50,0	100	100
2,0	79				

Tabelle 2.

Intensitätsverteilung innerhalb der Calciumlinie K ($\lambda = 3934$ Å.-E.).

Abstand vom Zentrum Å.-E.	Intensität nach Schwarzschild		Intensität nach Verfasser		Intensität nach Verfasser korrigiert	
0	9		8		7	
1	15	15	12	14	10	12
2	19	19	21	24	18	20
3	22	22	28	35	24	30
4	26	30	37	47	32	40
5	38	40	51	61	43	52
6	48	56	63	73	54	62
8	70	73	86	87	73	74
10	77	82	93	94	79	80
∞	100	100	100	100	100	100

Bei Messungen an schwächeren Linien werden die Schwierigkeiten größer. Die Beugung im Spektrographen, die Lichtzerstreuung in der Emulsion, alle Fehlerquellen werden einen wachsenden Einfluß ausüben. Man kann aber sagen, daß, wie die Kurve der Lichtverteilung auch gefälscht werden möge, doch immer die Oberfläche konstant bleiben muß. Denn diese ist ein Maß für die Energie, welche in der Linie verschwunden ist: der Spektralapparat kann die Verteilung der verfügbaren Energie ändern, aber die Gesamtsumme muß dieselbe bleiben. Nur Eberhards Entwicklungseffekte würden diesem Gesetze nicht gehorchen.

Die Gesamtintensität der schwächeren Linien läßt sich wohl am besten studieren, wenn man eine Reihe von Aufnahmen macht mit allmählich breiterem Spalt, oder mit absichtlich diaphragmiertem Gitter, oder extrafokal, so daß die Schwärzungsgradienten im Bilde gering und die Entwicklungseffekte weniger gefährlich werden. Es muß sich dann herausstellen, daß die ganze Oberfläche der Linie unter allen Bedingungen konstant bleibt; vor allem darf keine systematische Änderung bei zunehmender Verwaschung der Linie eintreten. An H_α wurde das unter ziemlich extremen Bedingungen kontrolliert; es wurde z. B. die Linie einmal mit einer Gitterlänge von nur 3 mm aufgenommen, also mit sehr geringem Auflösungsvermögen. Für die Gesamtintensität der Linie wurde gefunden:

Variation der Spaltbreite	4,38	4,46	3,86
Variation der Fokussierung	4,00	4,29	3,95
Variation der Gitterbreite	4,28	4,23	
Allgemeines Mittel	4,18		

Die Differenzen sind nicht groß, und hauptsächlich durch die Willkür beim Ziehen der Linie des idealen kontinuierlichen Spektrums verursacht.

Es wäre zu empfehlen, immer die Oberfläche der Intensitätskurve als Maß für die Stärke einer Fraunhoferschen Linie zu nehmen, und diese Gesamtenergie, welche in der Linie verschwunden ist, in der Energie eines Ångströms des benachbarten Spektrums auszudrücken[1]. Aus den angeführten Gründen ist dies die Größe, welche am genauesten zu bestimmen ist ohne jede theoretische Annahme über die Form des Linienprofils und ohne Umrechnungen. Zwar gibt die so definierte Linienstärke die verschwundene Energie nur nach Multiplikation mit der Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes, und dieser Faktor variiert in den verschiedenen Teilen des Spektrums. Aber gerade das ist im Wesen der Sache begründet; das Typische der Linie ist die relative Änderung in der Intensität, welche sie verursacht. Der Umrechnungsfaktor kann sich etwas ändern, wenn die Bestimmungen der Energiekurve des Sonnenspektrums außerhalb der Atmosphäre genauer werden; aber die „Linienstärke" ist davon unabhängig. In dieser Einheit sind obige Zahlen ausgedrückt.

An etwas verwaschenen Aufnahmen wurden nun auch die Gesamtintensitäten einiger schwächerer Linien bestimmt; sie sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Wellenlänge	Intensität nach Rowland	Wahre Intensität
6463	3 + 5	0,41
6563	40	4,18
6634	0 + 0 + 2	0,20
6644	5	0,23
6678	5	0,29

Für die schwächeren Linien bestehe zwischen der Rowlandschen Intensität R und der wahren Intensität i eine Beziehung von der Form

$$i = a + bR + cR^2;$$

dann findet man aus den Messungen:

$$i = 0{,}046 + 0{,}022\,R + 0{,}0041\,R^2.$$

Man kann diese vorläufigen Resultate benutzen, um eine erste Schätzung über den Teil des Sonnenspektrums zu machen, welcher in allen Fraunhoferschen Linien zusammen verschwindet. Wir nehmen an, daß eine Linie von gegebener Rowlandscher Intensität in jedem Spektralbezirk mit derselben (relativen) Linienstärke übereinstimmt; diese Annahme ist

[1] M. Minnaert, Versl. Ned. Nat. Gen. Congres 1923, a. a. O.

wohl nicht ganz richtig, mag aber für eine erste Schätzung brauchbar sein. Dann findet man aus Zählungen in Rowlands Tabellen und aus der Energiekurve des Sonnenspektrums, daß ungefähr 15 % des gesamten Spektrums in den Linien verschwunden sind. Diese selektive Schwächung ist hauptsächlich stark im blauvioletten Gebiete. Es ist sicher, daß die Messungen der Energiekurve des Sonnenspektrums mit einem Bolometer, welches die Linien nicht auflöst, durch diesen Einfluß sehr merklich gefälscht werden. Die Divergenz zwischen den photographischen Messungen von Plaskett und den bolometrischen von Abbot ist hieraus zu verstehen. Alle theoretischen Betrachtungen über die Form der Energiekurve sind gefährlich, solange die Depression der Kurve durch die Fraunhoferschen Linien im Blauvioletten nicht in Rechnung gebracht ist.

Weitere Untersuchungen über die Intensitätsverteilung an Fraunhoferschen Linien sind hier im Gange. Ich möchte nur erwähnen, daß W. Bleeker gefunden hat, daß die Intensität innerhalb der *K*-Linie mit einer sehr unregelmäßigen Periode von ungefähr drei Tagen schwankt.

Die vielleicht etwas verfrühte Publikation dieser Resultate wurde veranlaßt durch die sehr interessante Arbeit von Klübers, welche vor kurzem in dieser Zeitschrift erschien[1]. Gerade weil seine Messungen wie auch die meinigen noch einen orientierenden Charakter haben, dürfte es gut sein, schon jetzt unsere Erfahrungen und Resultate zu vergleichen. Aus der Tabelle 1 wird man ersehen, daß unsere Ergebnisse für die Linie H_a ziemlich verschieden sind; nach von Klüber ist die Linie viel weniger tief. Der Grund des Unterschiedes ist sicher teilweise in der verschiedenen Schätzung der Intensität des idealen kontinuierlichen Spektrums zu suchen. Außerdem sind folgende Fehlerquellen in Betracht zu ziehen.

A. Es ist sicher möglich, daß in meinen Messungen Eberhards Entwicklungseffekte gestört haben. Daß die Störung aber gering war, scheint mir hervorzugehen: 1. aus der guten Übereinstimmung meiner Schwärzungs-Intensitätskurven, welche sowohl für Punkte innerhalb als außerhalb der Linie gezeichnet wurden; 2. aus der leidlichen Übereinstimmung der aus Spektren verschiedener Ordnung abgeleiteten Profilkurven.

B. Andererseits dürfte der Grund des Unterschieds auch in der Meßmethode von Klübers zu suchen sein, welche mir folgende Mängel zu haben scheint.

---

[1] H. von Klüber, ZS. f. Phys. **44**, 481, 1927.

a) Die Benutzung eines rotierenden Sektors zur Schwärzungsmessung ist nicht zuverlässig, wie aus den abweichenden Resultaten verschiedener Forscher hervorgeht. Die Gültigkeit der Methode wird von Schwächungsverhältnis, Umlaufsgeschwindigkeit, der Sorte der photographischen Platten und von der Entwicklung abhängen.

b) Die Korrektion für die Geister des Gitters scheint nicht angebracht zu sein.

c) Daß der Einfluß der Lichtzerstreuung in der photographischen Schicht mit der Schwärzung zuzunehmen scheint, beweist, daß etwas in der Messung nicht richtig ist. Dieser Einfluß wird allerdings dem Auge bei starken Schwärzungen besser bemerkbar; aber bei Umrechnung auf wahre Intensitäten muß die Linientiefe sich als unabhängig von der Schwärzung ergeben.

Jedenfalls wird man vorläufig bei der Benutzung der Resultate, sowohl der einen wie der anderen Untersuchung, noch vorsichtig sein müssen.

Die theoretische Erklärung der Intensitätsverteilung in Fraunhoferschen Linien muß notwendigerweise in zwei verschiedenen Schritten geschehen. Erstens ist zu berechnen, wie der Absorptions- und Streuungskoeffizient in jedem Volumenelement sich als Funktion der Wellenlänge in der Nähe einer Spektrallinie ändert. Zweitens muß untersucht werden, wie groß die aus der sehr dicken Schicht austretende Lichtintensität wird. Es ist nicht gestattet, hier ein einfaches Absorptionsgesetz anzuwenden; es muß die Wechselwirkung aller strahlenden, absorbierenden und zerstreuenden Schichten in Betracht gezogen werden, wie die Sonnenphysik es für das kontinuierliche Spektrum getan hat. Im Anschluß an eine Untersuchung Pannekoeks[1] werden wir zeigen, wie diese Theorie mit der Hypothese, daß die Fraunhoferschen Linien nur durch das Wechselspiel von Emission und Absorption entstehen[2], entwickelt werden kann.

Wir nennen ϱ die Dichtigkeit, k den Koeffizienten der Gesamtabsorption, der die Temperatur bestimmt, $y = \int k \varrho \, dx$ die „optische Tiefe“ in der Atmosphäre. Diese Gesamtabsorption besteht aus der kontinuierlichen Absorption, welche die Intensität des kontinuierlichen Spektrums bestimmt, und aus der selektiven Absorption in den Fraunhoferschen Linien. Aus Untersuchungen von Milne und anderen kennt

---

[1] A. Pannekoek, Bull. Astr. Inst. Neth. **1**, 107, 1922.

[2] Nach Pannekoek soll diese Theorie auch die Zerstreuung des Lichtes umfassen. Das scheint mir aber nicht der Fall zu sein, weil bei Zerstreuung die Schwächung des Lichtes nicht mehr durch ein einfaches Exponentialgesetz beschrieben wird.

man die Gesamtstrahlung und also auch die Temperatur als Funktion von y. Für eine bestimmte Wellenlänge in der Nähe einer Fraunhoferschen Linie wird der Absorptionskoeffizient k_1 größer sein als k, und zwar sei $k_1 = \varkappa k$. Dann ist die Emission jeder Schicht für diese Wellenlänge gegeben durch $E_\lambda k_1 \varrho\, dx$ (E_λ = Plancks Funktion), die Lichtschwächung durch ein Exponentialgesetz $e^{-k_1 x}$, und man bekommt die gesamte austretende Lichtstärke als ein Integral über alle Schichten:

$$J = \int_0^\infty k_1 E_\lambda e^{-\int k_1 \varrho\, dx} = \int_0^\infty \varkappa E_\lambda e^{-\varkappa y}\, dy.$$

E_λ ist eine Funktion von T, also auch von y. Für $\lambda = 4000$ hat Pannekoek das Integral numerisch berechnet, für $\lambda = 6563$ ist die Berechnung von mir durchgeführt. Die Lichtintensität für $\varkappa = 1$ wurde jedesmal gleich 1 gesetzt.

$\varkappa$	J	
	$\lambda = 4000$	$\lambda = 6563$
∞	1	1
11,51	1,46	1,24
1	6,30	2,76
0,40	—	4,68
0,23	24,0	6,80
0,10	—	10,85

Mit Hilfe der aus diesen Zahlen konstruierten Kurven $J = f(\varkappa)$ ist es nun möglich, aus der beobachteten Intensität einer bestimmten Wellenlänge im Sonnenspektrum den Wert des Absorptionskoeffizienten für diese Strahlung abzulesen. Der Einfluß der großen Schichtdicke ist auf diese Weise eliminiert.

Wir können nun untersuchen, ob die aus den Beobachtungen berechneten Werte von $\varkappa$ mit der Dispersionstheorie in Übereinstimmung sind. Der Absorptionskoeffizient in einer Fraunhoferschen Linie ist nach der klassischen Dispersionstheorie und ebenso auch nach der Quantentheorie auszudrücken in der Form $\frac{a}{b + \delta^2}$, wo a und b Konstanten sind, $\delta = \lambda_0 - \lambda$ der Abstand $\lambda - \lambda_0$ vom Zentrum der Linie. Diese selektive Absorption superponiert sich der kontinuierlichen Absorption k_0 im benachbarten Spektrum, und es wird

$$k_1 = \frac{a}{b + \delta^2} + k_0$$

oder

$$\varkappa = \frac{A}{b + \delta^2} + \varkappa_0, \qquad \delta^2 = \frac{A}{\varkappa - \varkappa_0} - b.$$

Man nehme also die beobachtete Profilkurve der H_α-Linie, setze die Intensität des kontinuierlichen Spektrums gleich einer willkürlichen Zahl J_0 und lese an der Kurve $J = f(\varkappa)$ die Werte von $\varkappa$ für eine Anzahl Punkte ab; für $J = J_0$ findet man den Wert $\varkappa_0$ von $\varkappa$. Nun zeichnet man δ^2 als Funktion von $\frac{1}{\varkappa - \varkappa_0}$ und untersucht, ob man eine gerade Linie findet.

Es stellt sich heraus, daß dieses keineswegs der Fall ist, weder mit den Zahlen v. Klübers, noch mit den meinigen, noch mit den Messungen Schwarzschilds an der K-Linie. Immer liegen die Abweichungen im selben Sinne: für kleine Abstände von der Linie ist die Intensität in der Profilkurve zu groß, in den Rändern der Linie ist die Intensität zu klein.

Man kann anmerken, daß der unbestimmte Faktor in der Skale der Intensitäten J eine Willkür in der Wahl von J_0 zur Folge hat. Darum muß eine Reihe Werte von J_0 durchprobiert werden, die aber nicht zu klein sein dürfen, weil $J_{\min} > 1$ und $\varkappa_{\max} < \infty$, und auch nicht zu groß, weil die Linienabsorption im Sonnenspektrum nicht viele Male größer sein wird als die kontinuierliche Absorption (also $\varkappa_0$ nicht viel kleiner als 1). Man findet, daß die Wahl von J_0 innerhalb aller wahrscheinlichen Grenzen sehr wenig Einfluß auf die Form der Kurven hat. In keinem Falle nähern sie sich einer geraden Linie.

Aus diesen Überlegungen ziehen wir den Schluß: entweder ist der selektive Absorptionskoeffizient in der Nähe der Fraunhoferschen Linien nicht durch ein einfaches Gesetz von der Form $\frac{a}{b + \delta^2}$ darstellbar, oder das Verhältnis zwischen der selektiven Absorption und der Gesamtabsorption ändert sich von der einen Schicht zur anderen: $\varkappa$ ist eine Funktion von y (Pannekoek nimmt $\varkappa$ als konstant an); oder aber es sind die Fraunhoferschen Linien nicht nur durch Absorption und Emission, sondern auch für einen erheblichen Teil durch Zerstreuung und unregelmäßige Strahlenkrümmung nach Julius zu erklären[1].

Prof. Dr. L. S. Ornstein bin ich dankbar für sein reges Interesse in dieser Untersuchung.

[1] Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist Unsölds Abhandlung erschienen, welche versucht die Frage in dieser letzten Richtung zu lösen. Vgl. ZS. f. Phys. **44**, 793, 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über eine neue photoelektrische Theorie der Funkenspannung.

Von **James Taylor** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1927.)

Es wird eine neue photoelektrische Theorie des Funkenpotentials mitgeteilt. Die Funkenspannung ist nach dieser Theorie eine Funktion des lichtelektrischen Emissionsvermögens der Kathode für diejenige Strahlung, welche bei dem Neutralisationsprozeß des positiven Ions von der Kathodenoberfläche ausgesandt wird. Eine experimentelle Prüfung der Theorie wird beschrieben.

In einer früheren Arbeit [1] habe ich eine neue photoelektrische Theorie des Funkenpotentials entwickelt. Ich gehe dabei von der Tatsache aus, daß nicht die positiven Ionen durch Stöße gegen Gasatome oder Moleküle eine Ionisierungswirkung geben können, sondern daß die Elektronen durch die lichtelektrische Wirkung der Strahlung von der Kathode abgelöst werden, wobei die Strahlung bei der Neutralisierung der positiven Ionen auf der Kathodenoberfläche entsteht.

Die Funkenspannung ist also nach obiger Theorie eine Funktion des lichtelektrischen Emissionsvermögens der Kathode für diejenige Strahlung, welche bei dem obigen Neutralisierungsprozeß ausgesandt wird. Um eine bestimmte Gleichung zu erhalten, nehmen wir hierzu die Townsendsche Theorie der Ionisation durch Stoß von Elektronen gegen Gasatome an. Die Funkenspannung v_c ist dann für den Fall von zwei Plattenelektroden gegeben durch

$$v_c = \frac{X}{\alpha} \log \frac{1+\gamma}{\gamma}, \tag{1}$$

wobei X die Feldstärke (Volt/cm), α die Anzahl der neuen Elektronen, die von einem Elektron pro Zentimeter seiner Bahn erzeugt werden, und γ die Anzahl photoelektrischer Elektronen ist, welche bei der Neutralisierung eines positiven Ions gegen die Kathode ausgelöst werden.

Vor kurzer Zeit ist es mir nun gelungen, einen experimentellen Beweis für diese photoelektrische Theorie zu führen. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung, welche zur gleichzeitigen Bestimmung der Zündspannung und des lichtelektrischen Emissionsvermögens diente. Der Apparat war aus

[1] James Taylor, On the Sparking Potentials of Discharge Tubes containing carefully purified Electrodes. Proc. Roy. Soc. **114**, 73, 1927.

Pyrexglas mit Wolframeinschmelzungen hergestellt. Die Reinigung und Entglasung des Apparates wurde mit größter Sorgfalt ausgeführt. Vor Beginn des Versuches befanden sich Röhre, Elektroden und Kokosnußkohle-Adsorptionsröhre längere Zeit im elektrischen Ofen und wurden bei starkem Evakuieren entgast. Gleichzeitig wurde die Wolframspirale auf Glühhitze gebracht. Als Füllgas gebrauchte ich sehr reines Helium, welches aus einem Gasbehälter eingeleitet wurde. Zwischen dem Versuchsapparat und dem Evakuierungs- und Gasbehälterapparat befand sich eine in flüssige Luft getauchte Glasröhre, um Spuren von Quecksilber usw. kondensieren zu können. Als Elektronenquelle diente eine glühende Wolframspirale W. Zwischen dieser Spirale und dem Nickelzylinder C werden die Elektronen durch eine Potentialdifferenz von ungefähr 40 Volt beschleunigt. Um den Zylinder C befand sich ein Metallgitterschirm D. Zwischen D und C besteht eine solche Potentialdifferenz, daß keine Elektronen oder Ionen hindurchkommen können. Für die Untersuchungen wurde eine Entladungsröhre verwendet, in deren Mitte sich zwei parallele kreisförmige Nickelelektroden A und B befanden (s. Fig. 1). Die gegenseitige Entfernung dieser Elektroden betrug 20 mm. Die Dimensionen waren folgende: Durchmesser 5 cm, Krümmungsradius 10 cm.

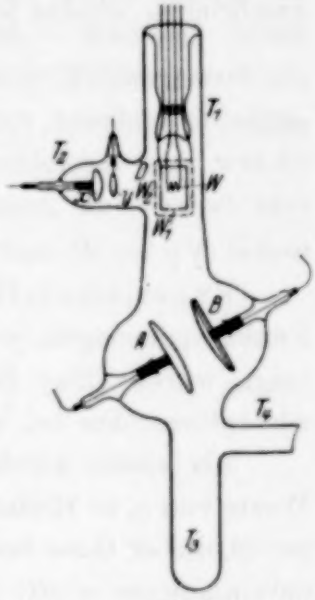


Fig. 1.

In einer Röhre T_2 befanden sich zwei Probeelektroden X und Y. An dem Zylinder C waren zwei Gitterfenster W_1 und W_2 angebracht, wovon das erstere sich gegenüber der Elektrode A, das zweite sich gegenüber B befand. Durch diese hindurch wurden die zwei Elektroden, wenn eine Entladung in dem Glühkathodenzylinder stattfand, bestrahlt. Man kann also annehmen, daß die ausströmende Strahlung ungefähr von gleicher Art ist wie die, welche bei der Neutralisierung der positiven Ionen auf der Kathodenoberfläche entsteht.

Aus der bestrahlten Elektrode A treten durch photoelektrische Wirkung Elektronen aus, welche in einem elektrischen Felde zwischen A und B zur Nickelelektrode B wandern. Zwischen A und B ist eine kleine Spannung (bis zu 50 Volt) angelegt, so daß A negativ ist. Das elektrische Feld ist jedoch nicht so groß, daß Stoßionisation eintritt. Dieser abgelöste Elektronenstrom P wurde mit Hilfe eines empfindlichen

Galvanometers gemessen, und zwar ist P mit V proportional, so daß wir folgende Gleichung aufstellen können:

$$P = N\gamma, \tag{2}$$

wobei N eine Konstante ist.

Nun ist im allgemeinen die Größe γ klein gegen Eins, so daß diese Gleichung sich für unseren Fall vereinfachen läßt und (1) nun folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$v_e = \frac{X}{\alpha} \log \frac{1}{\gamma} \tag{3}$$

oder

$$v_e = \frac{X}{\alpha}\left[\log \frac{1}{P} + \log N\right], \tag{4}$$

wobei $N\gamma = P$, und N eine Konstante ist.

Experimentelle Prüfung der Theorie. Die Änderung der Funkenspannungen, welche sich mit fortschreitender Reinigung des Heliums zeigt, wurde unter Benutzung der in flüssige Luft getauchten Kohleadsorptionsröhre bei verschiedenem Drucke untersucht.

Als erstes wurde die schon bekannte Tatsache gefunden, daß die Werte von v_e in Helium sehr stark durch die Anwesenheit kleiner Mengen gewöhnlicher Gase beeinflußt werden, und daß, wenn im Anfang die Verunreinigungen relativ große waren, die Funkenpotentiale bei Verminderung derselben sehr schnell abnehmen, bis sie einen Minimumwert erreichen. Selbstverständlich wurde die Reinigungsmethode durch Ausfrieren, bei der man die Adsorptionsröhre mit flüssiger Luft umgibt, angewendet, so daß nach einer halben Stunde der Reinigungsprozeß ziemlich beendet war. Nachdem dieser Minimumwert erreicht ist, bleibt das Funkenpotential nicht konstant, wie man erwarten könnte. Bei geringer Verunreinigung wächst es langsam mit dem fortschreitenden Prozeß, bis es einen bestimmten konstanten Maximumwert erreicht hat, wenn nämlich das Ausfrieren der Verunreinigung so vollständig wie möglich geworden ist.

Der Grad der Steigerung des Funkenpotentials vom Minimumwert variiert mit dem Drucke und nimmt in dieser Untersuchung Werte von 10 bis 600 Volt an. Wenn mehr Helium in die Entladungsröhre eingeleitet wurde, bis der ursprüngliche Druck wieder hergestellt war, so zeigte das Funkenpotential nur eine verhältnismäßig geringe Abnahme (z. B. von 192 bis 187 Volt). Es ist also sichergestellt, daß die Zunahme des Funkenpotentials vom Minimum bis zum konstanten Endwert nur für einen kleinen Teil durch die allmähliche Abnahme des Druckes als Folge der Kühlung verursacht sein kann. Bei gleichzeitigen Messungen des photo-

elektrischen Stromes P zeigte sich, daß der Wert von v_c von P abhängt, also ein Minimumwert v_c einem Maximumwert von P entspricht und umgekehrt.

Hierfür wurden die verschiedensten Erklärungen erwogen und die folgende als die wahrscheinlichste angenommen.

1. Beim Reinigungsprozeß der Adsorptionsröhre wird das Helium sehr rasch gereinigt und es können sich daher nur sehr kleine Spuren von Verunreinigungen in der Entladungsröhre befinden. Während dieses Reinigungsprozesses nimmt v_c sehr schnell bis zu einem Minimumwert ab, während nachher die Eigenschaften des Heliums sich konstant erhalten.

2. Hiernach tritt eine Veränderung der Gasschichten auf, welche auf der Kathodenoberfläche okkludiert oder absorbiert sind, wobei also

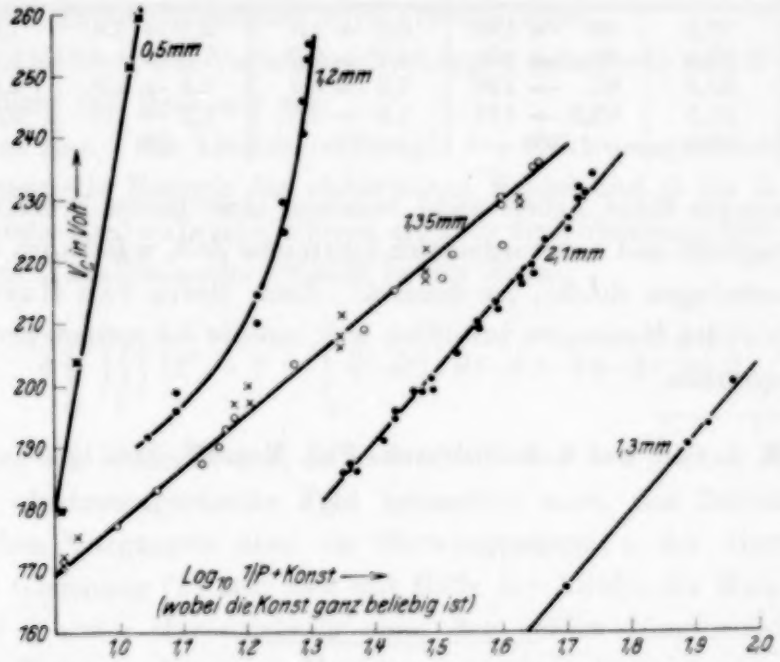


Fig. 2.

das photoelektrische Emissionsvermögen γ der Kathode vermindert und infolgedessen von einer Vergrößerung des Funkenpotentials v_c begleitet ist, bis unter den herrschenden Umständen ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es ist wahrscheinlich, daß diese Gasschichten Veränderungen durch Abdampfen der Gasmoleküle von der Kathodenoberfläche in das Heliumgas erzeugt werden. Diese abgedampften Gasmoleküle, welche sich in dem Entladungsgefäß befinden, werden in der Adsorptionsröhre okkludiert und können dadurch nicht zur Kathode zurückdiffundieren.

Für einzelne Gasdrucke sind in Fig. 2 einige Meßresultate in Kurven dargestellt. Es ist leicht zu sehen, daß das Funkenpotential v_c, wie es

sich aus obiger Theorie ergibt, eine Funktion von P und also v_e proportional oder fast proportional mit $\log 1/P$ ist. Die Übereinstimmung mit den Gleichungen (1) bis (4) ist sehr befriedigend. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte für X/α und die daraus berechneten Werte der α nach Gleichung (4) mit den von Gill und Pidduck[1] beobachteten Werten für α zusammengestellt. Die beiden Werte stimmen für große Drucke innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Man kann hieraus schließen, daß die vorhergehenden Resultate mit der photoelektrischen Theorie des Funkenpotentials gut übereinstimmen.

Druck mm	$\frac{X}{\alpha}$ Berechnet nach Gl. (4)	X Volt/cm	α Berechnet nach Gl. (4)	$\frac{\alpha}{P}$ Nach Gill und Pidduck	α Nach Gill und Pidduck
0,5	77,2	60 → 130	0,8 → 1,7	2,1 → 2,4	1,0 → 1,3
1,3	37,5	80 → 100	2,1 → 2,7	1,5 → 1,7	1,9 → 2,2
1,35	37,0	85 → 120	2,3 → 3,2	1,6 → 1,9	2,2 → 2,6
2,1	51,5	92,5 → 127	1,8 → 2,5	1,2 → 1,6	2,4 → 3,3
5,55	38,0	105	2,8	0,6	3,0

Ich möchte diese Arbeit nicht beenden, ohne Herrn Prof. Ornstein für die anregende und außerordentlich lehrreiche Zeit, welche ich in seinem Institut verbringen durfte, zu danken. Auch Herrn van Hasselt, der mir bei den vielen Messungen behilflich war, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[1] E. W. B. Gill und F. B. Pidduck, Phil. Mag. **23**, 844, 1912.

Über die Berechnung elektromagnetischer Felder.

Von **M. J. O. Strutt** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 3. September 1927.)

Die Berechnung des elektromagnetischen Feldes in einem beliebigen Raum wird allgemein auf ein Variationsproblem und auf eine Integralgleichung zurückgeführt. Die Formeln werden am Beispiel des Skineffekts erläutert.

Bisher wurde bei der Berechnung elektromagnetischer Felder so verfahren, daß man eine Differentialgleichung mit Randbedingungen löste. Es soll gezeigt werden, wie man dieses Problem auf ein Variationsproblem und auf eine Integralgleichung zurückführen kann.

Zur Ableitung der Variationsgleichungen gehen wir vom Hamiltonschen Prinzip der Mechanik aus.

Nennt man T die kinetische Energie des elektromagnetischen Feldes, U die potentielle Energie des elektrischen Feldes und Q die in der Zeiteinheit zerstreute Joulesche Wärme, alles für die Volumeneinheit gerechnet, so gilt das Hamiltonsche Prinzip in der Form:

$$\delta \int_{t_0}^{t_0+\tau} \iiint_V \left\{T - U + \int_{t_0}^{t} Q \cdot dt\right\} \cdot dt \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 0. \tag{1}$$

Hierbei ist das Raumintegral zu erstrecken über den ganzen Raum V, in dem das elektromagnetische Feld betrachtet wird, das Zeitintegral bei periodischen Vorgängen über die Schwingungszeit τ der Grundperiode.

Die Gleichung (1) läßt sich mit Hilfe der Ausdrücke Maxwells für T, U und Q unter Heranziehung einer der beiden Hauptgleichungen in einfacher Weise umformen. Man kann hierbei als abhängige Veränderliche die elektrische Feldstärke (bzw. die Leitungsstromdichte), die magnetische Feldstärke oder das elektromagnetische Vektorpotential einführen. Bei der Wahl der abhängigen Veränderlichen wird man sich leiten lassen von dem besonderen Fall, der gerade vorliegt.

Wir werden kurz die Einführung der abhängigen Veränderlichen zeigen.

Es ist

$$Q = \varrho \cdot \mathfrak{s}^2, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{s}$ die elektrische Leitungsstromdichte, ϱ den spezifischen Widerstand bedeuten.

Bei Vernachlässigung der Sättigung und der Hysterese erhält man T aus

$$T = \frac{\mu}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, μ die Permeabilität.

Weiterhin gilt

$$U = -\frac{\varepsilon}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2, \tag{4}$$

wenn ε die dielektrische Konstante, $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke bezeichnet.

Das Faradaysche Induktionsgesetz lautet bei Verwendung Gaußscher Einheiten

$$\operatorname{curl} \mathfrak{E} = -\frac{\mu}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}; \tag{5}$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Beachtet man noch die Beziehung

$$\mathfrak{E} = \varrho \cdot \mathfrak{s}, \tag{6}$$

und setzt man sämtliche Vektoren proportional zu $e^{i\omega t}$, wobei ω die Kreisfrequenz bedeutet, so läßt sich die Gleichung (1) unter Berücksichtigung der übrigen Gleichungen schreiben:

$$0 = \delta \iiint \left\{ (\operatorname{curl} \mathfrak{E})^2 - \mathfrak{E}^2 \cdot \left(-\frac{i \cdot \omega \cdot \mu \cdot 4 \cdot \pi}{c^2 \cdot \varrho} + \frac{\omega^2 \cdot \mu \cdot \varepsilon}{c^2} \right) \right\} \cdot dx \cdot dy \cdot dz. \tag{7}$$

Die Eulersche Differentialgleichung dieses Variationsproblems lautet:

$$\operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{E} = \mathfrak{E} \cdot \left(-\frac{4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \mu \cdot i}{c^2 \cdot \varrho} + \frac{\mu \cdot \varepsilon \cdot \omega^2}{c^2} \right). \tag{8}$$

Es ist die Wellengleichung für ein willkürliches Medium. Man erhält die Variationsgleichungen für die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ und für das elektromagnetische Vektorpotential $\mathfrak{A}$, indem man diese Vektoren in Gleichung (7) an die Stelle des Vektors $\mathfrak{E}$ setzt. Auf einem längeren Wege kann man diese Variationsgleichungen mit Hilfe des ersten Maxwellschen Hauptgesetzes und der Definitionsgleichung des Vektorpotentials auch direkt aus der Gleichung (1) erhalten:

$$\mu \cdot \mathfrak{H} = \operatorname{curl} \mathfrak{A}. \tag{9}$$

Als Beispiel zu Gleichung (7) betrachten wir das Feld in einem geraden Leiter, dessen Achse in der Z-Achse liegt, und der von einem Wechselstrom von der Kreisfrequenz ω in der z-Richtung durchflossen wird.

In Leitern ist der Verschiebungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom in allen praktischen Fällen zu vernachlässigen. Hierdurch verschwindet U in Gleichung (1). Setzt man weiterhin noch

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0,$$

so schreibt sich die Gleichung (7):

$$\delta \iint \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial y}\right)^2 + \mathfrak{s}^2 \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \omega \cdot i}{c^2 \cdot \varrho} \right] \cdot dx \cdot dy = 0. \qquad (7')$$

Dieses Variationsproblem wird man also bei der Stromverdrängung zu lösen haben an Stelle der bisher stets betrachteten Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial y^2} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \omega \cdot i}{c^2 \cdot \varrho} \cdot \mathfrak{s}. \qquad (8')$$

Der Skineffekt im kreisförmigen Querschnitt führt auf die Variationsgleichung

$$\delta \int_0^a dr \cdot r \cdot \left\{ \left(\frac{d \mathfrak{s}}{dr}\right)^2 - \alpha^2 \cdot \mathfrak{s}^2 \right\} = 0,$$

bei deren Lösung nach dem Ritzschen Verfahren mit Hilfe der geraden Potenzen von αr die Besselsche Funktion erster Art nullter Ordnung herauskommt, die bekanntlich ein Integral der Gleichung (8') im Kreise darstellt.

Die Lösungen der angeschriebenen Variationsgleichungen sind noch gewissen Randbedingungen unterworfen, die hervorgehen aus den Sätzen der Stetigkeit der tangentiellen $\mathfrak{H}$- und $\mathfrak{E}$-Komponenten an Grenzflächen und aus besonderen Annahmen über das Feld außerhalb des Raumes, den wir bei der Aufstellung der Variationsgleichungen betrachtet haben. Die Randbedingungen sind somit für jeden Fall gesondert anzugeben.

Der Fall des stationären Feldes ist in der Gleichung (7) enthalten. Die Variationsgleichung für diesen Fall lautet:

$$0 = \delta \iiint (\mathrm{curl}\, \mathfrak{E})^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz, \qquad (7'')$$

und die Eulersche Differentialgleichung wird:

$$\mathrm{curl}\, \mathrm{curl}\, \mathfrak{E} = 0 = \nabla \,\mathrm{div}\, \mathfrak{E} - \triangle\, \mathfrak{E}. \qquad (8'')$$

Aus dieser letzten Gleichung gehen die Gleichungen von Laplace und Poisson hervor, wenn man bzw. setzt:

$$\mathrm{div}\, \mathfrak{E} = 0$$

oder

$$\mathrm{div}\, \mathfrak{E} = \varphi\,(x, y, z).$$

Die direkten Methoden der Variationsrechnung gestatten eine Lösung der Probleme auch in Fällen, wo eine explizite Lösung des entsprechenden Randwertproblems nicht mehr anzugeben ist.

Es ist in der Variationsrechnung noch notwendig, gesonderte Randbedingungen für die Lösung anzugeben; bei der Formulierung eines Problems als eine Integralgleichung fällt diese Komplikation fort. Diese Formulierung ist aber für elektromagnetische Felder sehr leicht.

Aus den Gleichungen (5) und (9) geht hervor:

$$\operatorname{curl} \mathfrak{E} = -\frac{i\omega\mu}{c} \cdot \mathfrak{H} = -\frac{i\omega}{c} \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{A},$$

also wenn $\operatorname{div} \mathfrak{s} = 0$ ist:

$$\mathfrak{E} = -\frac{i\omega}{c} \cdot \mathfrak{A} + \text{Konst.} \tag{10}$$

Bei Abwesenheit ferromagnetischer Körper gilt:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c} \iiint dx.dy.dz.e^{-i\omega\frac{r}{c}} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{r}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{i\omega\varepsilon}{4\pi}\right). \tag{11}$$

Die Gleichungen (10) und (11) führen unmittelbar auf die gesuchte Integralgleichung[1]:

$$\mathfrak{E} = \left(-\frac{i\omega}{c^2\varrho} + \frac{\omega^2\varepsilon}{4\pi c^2}\right) \cdot \iiint dx.dy.dz \cdot e^{-i\omega\frac{r}{c}} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{r} + \text{Konst.} \tag{12}$$

Sie ist linear, und ihre Auflösung läßt sich mit Hilfe der Fredholm-Hilbertschen Formeln durch bloße Quadraturen erledigen. Die Berechnung des elektromagnetischen Feldes bei Abwesenheit ferromagnetischer Körper ist somit auf Quadraturen zurückgeführt. Sind solche Körper wohl im Felde vorhanden, so läßt sich ebenfalls eine Integralgleichung für $\mathfrak{E}$ anschreiben[2], die aber nicht mehr linear ist und deren Auflösung mit bekannten Formeln im allgemeinen Fall nicht gelingt.

Zur Gleichung (12) bemerken wir noch, daß sie singulär wird wie $0^{-1/2}$ für $r \to 0$.

Da aber bei drei unabhängigen Variablen Singularitäten des Kernes[3] niedriger als $\frac{3}{2}$ter Ordnung zugelassen werden dürfen, so stört diese Singularität die Auflösung nicht.

Die lineare Integralgleichung (12) hat im allgemeinen stets eine Lösung. Sie entspricht dem Fall des aufgedrückten Feldes. Die Konstante

---

[1] Auf die Existenz einer Integralgleichung wies bereits hin: J. R. Carson, Amer. Acad. Sciences, April 1925.

[2] Arch. f. Elektrotechn. **18**, 190, 1927.

[3] Courant Hilbert, Methoden der math. Phys. I, S. 133.

im zweiten Gliede tritt in der Lösung als Faktor auf und ist bestimmt durch die Gesamtstärke (Linienintegral) des aufgedrückten Feldes.

Ist das aufgedrückte Feld gleich Null, so entsteht die homogene Integralgleichung:

$$\mathfrak{E} = \left(-\frac{i\omega}{c^2\varrho} + \frac{\omega^2\varepsilon}{4\pi c^2}\right)\cdot\iiint dx\,.\,dy\,.\,dz\,.\,e^{-i\omega\frac{r}{c}}\,.\,\frac{\mathfrak{E}}{r}\,. \qquad (12')$$

Sie hat nur eine von Null verschiedene Lösung für gewisse Werte von ω, die Eigenfrequenzen des betrachteten Raumes. Die elektromagnetischen Eigenfrequenzen jedes beliebig gestalteten Raumes sind somit durch Quadraturen zu berechnen, sobald sich keine ferromagnetischen Körper im betreffenden Raume befinden und wahre Ladungen fehlen.

Die Integrale in den Gleichungen (12) und (12') können in mehrere Teilintegrale zerfallen, wenn der Raum von verschiedenen Medien mit verschiedenen Eigenschaften erfüllt wird.

Wir bemerken noch, daß das stationäre elektromagnetische Feld ebenfalls auf eine lineare Integralgleichung zurückgeführt werden kann[1] (Dirichletsches Problem).

Als Beispiel zu den obigen Formeln betrachten wir wieder den Skineffekt. Suchen wir die Verteilung eines Wechselstromes über einen oder mehrere gerade Leiter, deren Achsen parallel zu z sind, so ist über z von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren. Da wir annehmen:

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0,$$

kann diese Integration sofort ausgeführt werden[2]. Es entsteht die Gleichung

$$\mathfrak{s} = 2\,\frac{i\omega}{c^2\varrho}\cdot\iint dx\,.\,dy\,.\ln\{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2\}\,.\,\mathfrak{s} + K. \qquad (13)$$

Mit Hilfe der Gleichung (13) kann man mühelos den Skineffekt in einigen wichtigen, bisher nicht gelösten Fällen behandeln, so z. B. in zwei oder mehreren parallelen rechteckigen Leitern.

Der Skineffekt in endlich langen Spulen, eventuell mit einem Kern aus leitendem Material in ihrem Innern, führt auf die Integralgleichung:

$$\mathfrak{s} = -\frac{i\omega}{c^2\varrho}\cdot\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi}\int\int dr_0\cdot dz\,\frac{r_0\cos\vartheta\,.\,d\vartheta\cdot\mathfrak{s}}{\sqrt{(z-z_0)^2 + r^2 + r_0^2 - 2\,r\,r_0\cos\vartheta}} + K. \qquad (14)$$

---

[1] H. Poincaré, Leçons de Mécanique céleste III, S. 249.

[2] P. Debye, Enz. d. Math. Wissensch., Bd. V, 2, S. 431.

Da $\mathfrak{s}$ nicht von ϑ abhängt, kann die Winkelintegration sofort ausgeführt werden, und man erhält die endgültige Gleichung:

$$\mathfrak{s} = -2 \cdot \frac{i\omega}{c^2 \varrho} \iint dr_0 \cdot dz \cdot \sqrt{\frac{r_0}{r}} \cdot \frac{1}{\beta} \left[\left(1 - \frac{\beta^2}{2}\right) \cdot F(\beta) - E(\beta) \right] \cdot \mathfrak{s} + K, \quad (14')$$

wobei $F(\beta)$ und $E(\beta)$ die vollständigen elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung zum Modul

$$\beta = \left[\frac{4 \cdot r \cdot r_0}{(z - z_0)^2 + (r + r_0)^2} \right]^{1/2}$$

bezeichnen.

Daß das Problem des Skineffekts auf eine lineare Integralgleichung führen muß, kann man leicht auch auf anderem Wege einsehen.

Lord Rayleigh[1] hat darauf hingewiesen, daß die Verteilung eines Wechselstromes über ein System von Leitern sich mittels einer Anzahl von Gleichungen analog denen von Lagrange behandeln läßt. Bei Vernachlässigung der Sättigung und der Hysterese sind diese Gleichungen linear. Hat man es mit massiven Leitern endlicher Dicke zu tun, so wächst die Anzahl dieser linearen Gleichungen über alle Grenzen. Ein System unendlich vieler linearer Gleichungen ist aber einer linearen Integralgleichung äquivalent.

Eine Integralgleichung entsteht immer dann, wenn eine Größe auf integrale Weise von den Werten abhängt, die sie selber an anderen Stellen des Raumes hat. Diese Bedingung ist aber beim elektromagnetischen Felde von vornherein erfüllt, wie man leicht einsieht, wenn man auf das (eventuell „retardierte") Gesetz von Biot und Savart und auf das Gesetz von Faraday achtet.

Eindhoven, Physikalisches Laboratorium der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., August 1927.

[1] Scient. Pap., Vol. II, S. 475, 1886.

Atomdeformation bei bearbeiteten Metallen.

Von **W. Geiss** und **J. A. M. van Liempt** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 30. September 1927.)

Versuche über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit an abgebeizten Wolframdrähten bestätigen die Auffassung, daß bei der Kaltbearbeitung die Atome deformiert werden.

Nachdem die Röntgenanalyse die für die metallographische Forschung so wichtige Feststellung gemacht hatte, daß die bei der Kaltbearbeitung der Metalle stattfindende plastische Verformung ohne Störung des Raumgitters vor sich geht, stand die wissenschaftliche Metallographie vor der Schwierigkeit, die bei der Bearbeitung wie Hämmern, Ziehen, Walzen usw. auftretenden Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle zu erklären.

Von verschiedenen Seiten wurde deshalb auf die schon viel früher aufgestellte Knüllungshypothese von P. Ludwik zurückgegriffen. Ludwik war auf Grund eines eingehenden Studiums der Krümmung der Gleitlinien zu der Auffassung gekommen, daß die bei der plastischen Verformung sich gegeneinander verschiebenden Lamellen oder Gleitpakete etwas gekrümmt und dadurch gegeneinander blockiert werden. Hierbei treten notwendig Raumgitterstörungen auf, welche aber unterhalb der Auflösungsgrenze der normalen Röntgenanalyse liegen.

Diese Arbeitshypothese ist für die Entwicklung einer Theorie des Gleitungsmechanismus außerordentlich fruchtbar gewesen. Sie schien eine weitere starke Stütze zu erhalten, als es van Arkel[1] gelungen war, durch eine verfeinerte Röntgenanalyse eine sehr geringe Störung des Raumgitters von etwa 0,5 % an einem kaltgezogenen Wolframdraht festzustellen.

Eine Reihe eingehender Untersuchungen über die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit der Kaltbearbeitung[2] haben uns jedoch zu der Auffassung geführt, daß etwa eintretende geringe Parameteränderungen — deren Möglichkeit wir keineswegs bezweifeln, wie hier noch einmal ausdrücklich betont sei — nicht die Ursache sein können für diese Änderungen. Wir haben daraufhin die Vorstellung entwickelt und auf Grund einer Reihe von Änderungen anderer Eigenschaften ausführlich begründet, daß bei der Kaltbearbeitung eine Deformation der Elektronen-

[1] A. E. van Arkel, Physica 5, 208, 1925.

[2] W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924; **143**, 259, 1925; ZS. f. Metallkde. **18**, 216 1926.

hüllen eintritt, die von einer geringen Störung des Raumgitters begleitet sein kann, aber keineswegs muß.

Vor kurzem hat K. Becker[1] die Versuche von van Arkel etwas ausführlicher wiederholt und deren Ergebnisse bestätigt. Er ist dann in seiner Veröffentlichung in dieser Zeitschrift unserer Auffassung entgegengetreten und hat sich auf den Standpunkt gestellt, daß die von uns untersuchte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit sich zwanglos aus der geringen elastischen Störung des Raumgitters erklären lasse. In dieser Untersuchung wurde es allerdings unterlassen, eine Erklärung dafür zu geben, warum ein durch äußeren Zwang elastisch deformierter Wolframdraht bei 1% Deformation nur etwa 3% Änderung der Leitfähigkeit aufweist, während der kaltbearbeitete Wolframdraht mit elastischen Deformationen von ebenfalls etwa 1%, hervorgerufen durch inneren Zwang infolge von Blockierung, Abnahmen der elektrischen Leitfähigkeit bis zu 60% zeigt. Ebensowenig wurde es erklärt, weshalb der innere Zwang nach Erhitzen auf etwa 900° nach den röntgenanalytischen Messungen vollständig verschwunden ist, während die Leitfähigkeit noch weit von ihrem normalen Werte entfernt ist[2]. Schließlich ist Becker überhaupt nicht eingegangen auf unsere Deutung des Umwandlungspunktes des α-β-Eisens. Die Röntgenanalyse findet in diesem interessanten Falle keinerlei Änderung des Gitterparameters und kann deshalb auch keine Deutung der sprunghaften Änderung wichtiger physikalischer Eigenschaften geben. Nach unserer Auffassung handelt es sich um eine sprunghafte Deformation der Elektronenhülle unter Aufnahme von Energie, so daß die Atome plötzlich in einen anders angeregten Zustand übergehen.

Becker hat also die Argumente nicht zu entkräften versucht, die uns gerade veranlaßt haben, Störungen des Raumgitters als unwesentlich für die Änderungen der physikalischen Eigenschaften bei Kaltbearbeitung der Metalle anzusehen.

Vielmehr beschreibt er einen Versuch, dessen Ergebnisse nach seiner Auffassung für den Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Änderungen der physikalischen Eigenschaften sprechen. In der Tat darf man von der vollständigen Durchführung der von Becker nur nach einer Richtung vorgenommenen Untersuchung die Entscheidung für die Frage erwarten: Ist bei der Kaltbearbeitung die Raumgitteränderung das Ur-

[1] K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927.

[2] Es ist in der Glühlampenindustrie wohl allgemein bekannt, daß der Draht in einer Glühlampe erst längere Zeit auf etwa 2400° geglüht werden muß, bevor er seine normalen elektrischen Eigenschaften erlangt.

sächliche, und die Deformation der Elektronenhülle, welche die Änderungen der physikalischen Eigenschaften hervorruft, das hierdurch Bedingte, oder ist umgekehrt der Zustand des Atoms das Wesentliche, der Platz des Atomschwerpunktes dagegen zur Deutung der Kaltbearbeitung das Nebensächliche?

Becker hat einen Wolframeinkristalliten (Pintschdraht) von 300 μ Dicke mit Hilfe der Röntgenanalyse untersucht. Dabei wurde das normale Raumgitter gefunden. Der auf 200 μ heruntergezogene Draht ergab eine Verwischung des $K\alpha$-Dubletts der Kupferstrahlung, was auf eine geringe Deformation des Raumgitters weist. Wurde dieser gezogene Einkristalldraht auf eine Dicke von 145 μ abgebeizt, so ergab sich wieder das typische Bild des undeformierten Drahtes. Soweit der Versuch von Becker.

Wir haben daraufhin die elektrischen Eigenschaften eines derartigen Pintschkristalliten in den verschiedenen obengenannten Zuständen untersucht. Da der Pintschkristall normal Spuren von Eisen enthält, wie wir in einer früheren Arbeit gezeigt haben[1], ist es notwendig, den Draht zunächst einige Stunden bei hoher Temperatur zu glühen. Die Messung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes an einem Kristalliten von 300 μ Durchmesser ergab den für Wolfram normalen Wert: $\alpha = 484 . 10^{-5}$. Wurde dieser Draht auf 200 μ kalt heruntergezogen, so fiel der Temperaturkoeffizient auf den Wert $\alpha = 446 . 10^{-5}$. Wurde dieser Draht auf 140 μ abgebeizt, so blieb der Temperaturkoeffizient unverändert; gefunden wurde $\alpha = 449 . 10^{-5}$.

Dieselben Verhältnisse fanden wir an einem polykristallinen Wolframdraht — Becker hat keine Versuche an vielkristallinen Wolframdrähten beschrieben —, hier hatte der Draht bei 200 μ einen Temperaturkoeffizienten $\alpha = 424 . 10^{-5}$, nach dem Beizen auf 140 μ war $\alpha = 418 . 10^{-5}$, also auch hier unverändert.

In Übereinstimmung mit einem bereits früher beschriebenen Versuch an einem Messingstab[2], ergibt sich also auch hier, daß nach Aufhebung der Raumgitterstörung die elektrischen Eigenschaften nicht ohne weiteres normal werden, und damit wird die von Becker gegebene Deutung eines

[1] W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **143**, 259, 1925. Beizt man einen nicht geglühten Pintschdraht von 300 μ ab, so nimmt der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nach dem Innern ab, was auf eine nach Innen zunehmende — und auch zu erwartende — Konzentration des Eisengehalts weist.

[2] W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924.

inneren Zusammenhanges zwischen Raumgitterstörung und Leitfähigkeitsänderung hinfällig[1]. Diese Untersuchung hat im Gegenteil unserer Auffassung eine weitere starke Stütze gegeben, daß bei der Kaltbearbeitung die Atome deformiert werden, z. B. in der Art, daß die bei der Bearbeitung aufgenommene Energie dazu verwendet wird, die äußeren Elektronen auf eine Bahn höherer Energiestufe zu bringen. Eine etwa auftretende Änderung des Gitterparameters ist hierbei eine durchaus sekundäre Erscheinung.

Die von Becker gefundene Änderung des Parameters von außen nach innen dürfte vermutlich mit den von Heyn und Bauer festgestellten Zug- und Druckspannungen in gezogenem Material identisch sein[2].

Zusammenfassend kommen wir auf Grund unserer früheren und der vorliegenden Versuche zu dem folgenden Ergebnis: Die Deutung der Kaltbearbeitung ist im wesentlichen ein elektronentheoretisches und nicht ein strukturgeometrisches, also ein physikalisches und kein kristallographisches Problem.

Eindhoven (Holland), Phys.-Chem. Fabrikslaboratorien der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., 28. September 1927.

---

[1] Anm. bei der Korrektur: Nach Versuchen von Frh. v. Göler und G. Sachs (ZS. f. Met.-Kunde **19**, 410, 1927) gilt dasselbe für Raumgitterstörung und Verfestigung: „Die Verwischung der Röntgeninterferenzen durch Kaltverformung hat also nichts mit der Verfestigung zu tun."

[2] v. Göler und Sachs: „... kann der Zusammenhang zwischen Verwischung der Röntgenlinien und inneren Spannungen als sichergestellt gelten."

Über die Entropie und die „Entropiekonstante" von Gasen und Gasgemischen, und über die physikalische Bedeutung des „Elementarvolumens".

Von **J. J. van Laar** in Clarens.

(Eingegangen am 29. September 1927.)

Es wird im nachfolgenden Aufsatz ein homogener Ausdruck für die Entropie von Gasen und Gasgemischen hergeleitet, welcher neben der „charakteristischen" Temperatur θ (bei T) das sogenannte „Elementarvolumen" $\omega = v_b - b_a$ (bei $V - B$) enthält. Der für ω gefundene Ausdruck ist in Übereinstimmung mit dem schon oft hergeleiteten Ausdruck für die frühere „Entropiekonstante". Weiter wird bei Gasgemischen das „Gibbssche Paradoxon" aus dem Ausdruck für Ω hergeleitet, und mit bekannten Wahrscheinlichkeitsgesetzen in Verbindung gesetzt.

I. Herleitung des Entropieausdrucks für feste Körper bei höheren Temperaturen und für Gase.

In der dritten Abhandlung einer Reihe von vier Aufsätzen[1] über die Energie, Entropie und den Dampfdruck von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern bei jeder Temperatur habe ich für einatomige Gase den nachfolgenden Ausdruck für die Entropie hergeleitet:

$$s = \tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta} + R \log \frac{v - b}{\omega},$$

worin bei zwei- und mehratomigen Gasen $\frac{3}{2} R$ nur durch $\frac{5}{2} R$ usw. ersetzt zu werden braucht, während R im Gliede mit $v - b$ unverändert bleibt. Bei verdünnten Gasen wird man $v - b$ durch v ersetzen können, was wir jedoch mit Rücksicht auf die physikalische Bedeutung der Größe ω unterlassen werden. Die Größe θ ist die sich auf den festen Zustand beziehende sogenannte „charakteristische Temperatur" $\left(\theta = \frac{h}{k} \nu\right)$, während $\omega = v_0 - b_0$ das sogenannte „Elementarvolumen" bedeutet, d. h. das für die Bewegung noch übrigbleibende Volumen, wenn — im festen Zustand — bei $T = 0$, $p = 0$ die Atome (Moleküle) sich noch wegen der Nullpunktsenergie [zufolge des Spieles der alternierenden anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen Atomkernen und Elektronen von je zwei Atomen (Molekülen)] in engen geschlossenen Bahnen (Nullpunktsbahnen) um die Gleichgewichtspositionen herum bewegen[2].

[1] Proc. K. Akad. Wet. Amsterdam **29**, 95—112, 497—514, 683—698, 1925—1926 und **30**, 383—400, 1927; siehe besonders l. c. S. 693—696.

[2] Siehe auch ebenda **21**, 1184, 1919; **23**, 887, 1920 und besonders **24**, 294, 1921.

Für die genannte Größe ω haben wir durch eine einfache Berechnung den Ausdruck

$$\omega = \frac{9}{16\sqrt{\pi}} N \frac{h^3}{(k\theta)^{3/2}(2\pi m)^{3/2}}$$

erhalten, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem auf ganz anderem Wege hergeleiteten Ausdruck für die Entropiekonstante. Nur wird von uns als Vorfaktor $9:16\sqrt{\pi} = 1:3{,}15$ gefunden, gegen $1:e = 1:2{,}72$ nach dem gewöhnlichen Ausdruck für die Entropiekonstante, also 1,159 mal geringer. Der Unterschied hängt wahrscheinlich mit dem benutzten Debyeschen Wert der Nullpunktsenergie zusammen.

Zur Herleitung der obigen Ausdrücke setzen wir einen festen Körper bei relativ so hoher Temperatur T voraus, daß die klassischen Gesetze der Energieverteilung noch gültig sind. Wir können dann bei der Integration zwischen $T = 0$ und T, statt der nichtintegrierbaren Debyeschen Funktion, für den auf die Temperatur sich beziehenden Teil der Energie die einfachere, monochromatische Planck-Einsteinsche Formel benutzen, welche bekanntlich bei höheren Temperaturen sich mit dem genaueren Debyeschen Ausdruck deckt, während der Wert des Integrals, ungeachtet des bei niedrigen Temperaturen begangenen Fehlers, nicht bedeutend vom wirklichen Werte abweichen wird — zumal, da es sich nur um eine Orientierung hinsichtlich des allgemeinen Ausdrucks für die Entropie (speziell was das Glied $3R$ betrifft, siehe weiter unten) handelt. Aus

$$E = E_0 + 3RT\frac{x}{e^x - 1} + P = E_0 + \frac{3R\theta}{e^x - 1} + P,$$

wo $x = \theta : T$, während P sich auf die gesamte potentielle Energie der anziehenden und abstoßenden Kräfte bezieht (E_0 ist die Nullpunktsenergie), folgt alsdann — vorausgesetzt, daß P von der Temperatur unabhängig ist:

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v = 3R\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

da $\frac{dx}{dT} = -\frac{\theta}{T^2} = -\frac{x}{T}$ ist. Nun ist bekanntlich, wenn man — wie immer — annimmt, daß die Entropie bei $T = 0$, $v = v_0$ verschwindet[1]:

$$s = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT + \int_{v_0\,(T=0)}^{v} \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv.$$

[1] Oft wird der Fehler gemacht, bei der Integration einer Differentialgleichung mit zwei Variablen $dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy = A dx + B dy$, und wo dU ein

Bei höheren Temperaturen gilt die Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v-b} - A$, wo A sich auf die sämtlichen anziehenden und abstoßenden Kräfte bezieht, so daß — wenn wiederum A unabhängig von T vorausgesetzt wird — die Größe $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ unabhängig von T ausfällt (die Annahme P und A unabhängig von T schließt ein, daß b keine Funktion von T ist), was hier die Hinzufügung $T = 0$ im zweiten Integral überflüssig macht. Wir bekommen demnach mit $\frac{dT}{T} = -\frac{dx}{x}$, und wenn b auch unabhängig von v vorausgesetzt wird [sonst wird das Glied mit $\log(v-b)$ etwas komplizierter]:

$$s = -\int_{\infty}^{x} \frac{C_v}{x}\,dx + \int_{v_0}^{v} \frac{R}{v-b}\,dv = -3R\int_{\infty}^{x} \frac{x e^x}{(e^x-1)^2}\,dx + R\log\frac{v-b}{v_0-b_0},$$

oder

$$s = 3R\left[\frac{x e^x}{e^x-1} - \log(e^x-1)\right]_{\infty}^{x} + R\log\frac{v-b}{\omega},$$

wenn $v_0 - b_0 = \omega$ gesetzt wird. Nun ist der Klammerausdruck für $x = \infty$ ($T = 0$) offenbar $= 0$, so daß einfach

$$s = 3R\left[\frac{x e^x}{e^x-1} - \log\frac{e^x-1}{x}\right] - 3R\log x + R\log\frac{v-b}{\omega}.$$

---

totales Differential ist, zu schreiben $U_{x,y} - U_{a,b} = \int_a^x A\,dx + \int_b^y B\,dy$, statt $\int_a^x A\,dx + \int_{b\,(x=a)}^{y} B\,dy$, wo im zweiten Integral in B für x die untere Grenze des ersten Integrals genommen werden soll; oder auch $\int_{a\,(y=b)}^{x} A\,dx + \int_b^y B\,dy$, wo im ersten Integral in A y durch die untere Grenze des zweiten Integrals ersetzt werden muß. Wir haben diese rein mathematische Eigenschaft, wenn A und B, wie im allgemeinen, noch Funktionen von x und y sind, im zweiten der zitierten Aufsätze (Fußnote auf S. 162—163) bewiesen. Nehmen wir ein Beispiel. Sei $U = x^2y^4$, so ist $dU = 2y^4 \cdot x\,dx + 4x^2y^3\,dy$. Nun ist nicht, zurückintegrierend zwischen 0 und x, 0 und y: $U = 2y^4 \cdot \frac{x^2}{2} + 4x^2\frac{y^4}{4} = 2x^2y^4$, wodurch das Resultat irrtümlich verdoppelt wird, sondern $U = \int_0^x 2y^4 \cdot x\,dx + \int_{0\,(x=0)}^{y} 4x^2 \cdot y^3\,dy = x^2y^4 + 0$, oder auch $U = \int_{0\,(y=0)}^{x} 2y^4 \cdot x\,dx + \int_0^y 4x^2 \cdot y^3\,dx = 0 + x^2y^4$, was in beiden Fällen das richtige Resultat ergibt. Und das nämliche gilt in allen Fällen, wo A und B irgendwelche Funktionen von x und y sind.

Das ist also der allgemeine Ausdruck für die Entropie fester Körper bei höheren Temperaturen, wo die oben angegebene Bedingung hinsichtlich der Ersetzung der Debyeschen Funktion durch die Planck-Einsteinsche erfüllt ist. Der Klammerausdruck nähert sich hierbei sehr schnell dem Werte 1 bei $T = \infty$, $x = 0$, und wir erhalten schließlich für feste, einatomige Körper bei höheren Temperaturen, mit $x = \theta : T$:

$$s = 3R + 3R \log \frac{T}{\theta} + R \log \frac{v - b}{\omega},$$

worin bei mehratomigen Körpern $3R$ durch den jedesmal gültigen Wert von C_v ersetzt werden soll.

Für Gase wird man nun das obige Resultat direkt übernehmen können, da der Ausdruck für p nur im Gliede A verschieden sein wird, welches jedoch im Ausdruck für die Entropie verschwindet. Nur soll $3R$ durch $\frac{3}{2}R$ (einatomige Gase, sonst durch $\frac{5}{2}R$ usw.) ersetzt werden, so daß wir schließlich bekommen:

$$s = \tfrac{3}{2}R + \tfrac{3}{2}R \log \frac{T}{\theta} + R \log \frac{v - b}{\omega} \text{ (einatomige Gase)}, \qquad (1)$$

wo selbstverständlich die Größen θ und ω sich auf den festen Zustand beziehen, wenn man sich die Sättigungskurve Dampf–Fest überschritten denkt.

Wir haben somit einen vollkommen homogenen Ausdruck erhalten, und es erübrigt sich noch das Elementar- oder Grenzvolumen $v_0 - b_0 = \omega$ zu berechnen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß bei Gasen der obige, jetzt für jede Temperatur gültige Ausdruck für s („Gasentartung“ bei extrem niedrigen Temperaturen unberücksichtigt lassend) niemals $= 0$ werden kann bei $T = 0$. Denn das würde nur der Fall sein können, wenn die genannte Sättigungskurve überschritten wird, so daß das bei $T = 0$ unendlich große Dampfvolumen $v - b = v$ in das äußerst kleine Elementarvolumen im festen Zustand $v - b = v_0 - b_0 = \omega$ übergeht. Aber dann wird der Ausdruck für s eine völlig verschiedene Gestalt bekommen, nämlich $s = \frac{4}{3}\alpha T^3$ (siehe III.).

II. Berechnung des „Elementarvolumens“ ω. Vergleich mit dem Werte der „Entropiekonstante“.

Die lebendige Kraft + potentielle Energie der Moleküle bei festen Körpern in ihren engen Bahnen um die Gleichgewichtspositionen in der Nähe von $T = 0$ (vgl. I.) wird $= 2 \cdot \frac{1}{2} m u^2$ sein. Hierin kann die Bahngeschwindigkeit u durch $2\pi r \nu$ ersetzt werden, wenn ν die Umlaufs-

zahl pro Sekunde ist — welche Größe ν offenbar in enger Beziehung steht mit der Maximalfrequenz ν_m der von Debye eingeführten quasi-elastischen Wellen, von welchen die Schwingungen als die Projektionen der genannten Umläufe betrachtet werden können. Dadurch wird, wenn allgemein $\nu = f\nu_m$ gesetzt wird, die Bahnenergie $= 4\pi^2 r^2 m f^2 \nu_m^2$. Aber dieselbe wird auch $= E_0 : N + \alpha T^4$ sein, worin $E_0 : N$ für ein Molekül nach Debye $= \frac{9}{8} h\nu_m = \frac{9}{8} k\theta$ ist. Durch Gleichsetzung erhält man also bei $T = 0$:

$$4\pi^2 r_0^2 m f^2 \frac{k^2}{h^2} \theta^2 = \tfrac{9}{8} k\theta,$$

was für den Nullpunkts-Bahnradius

$$r_0^2 = \frac{9}{16\pi f^2} \frac{h^2}{k\theta \cdot 2\pi m}$$

ergibt. Und da $v_0 - b_0 = \omega$ offenbar $= N \cdot \frac{4}{3}\pi r_0^3$ ist, so haben wir mit $\left(\frac{9}{16\pi}\right)^{3/2} = \frac{27}{64\pi\sqrt{\pi}}$:

$$\omega = \frac{9}{16 f^3 \sqrt{\pi}} N \frac{h^3}{(k\theta)^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}. \qquad (2)$$

Daß dieses — bis auf den Faktor $1{,}16\, f^3$ — mit dem klassischen Ausdruck für die sogenannte Entropiekonstante übereinstimmt, ist leicht nachweisbar. Denn in der gewöhnlichen Theorie ist bei einatomigen Gasen:

$$s = \tfrac{3}{2} R \log T + R \log (v - b) + \\ + \left[\tfrac{3}{2} R + R - R \log R + R \log \frac{k^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3}\right],$$

oder

$$s = \tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta} + R \log (v - b) + \\ + \left[R \log e - R \log Nk + \tfrac{3}{2} R \log \theta + R \log \frac{k^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3}\right],$$

da $R = R \log e$ und $R \log R = R \log Nk$ ist. Wir bekommen somit:

$$s = \tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta} + R \log (v - b) + R \log \frac{e}{N} \frac{k^{3/2} \theta^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3},$$

oder

$$s = \tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta} + R \log \frac{v - b}{\omega'},$$

wo

$$\omega' = \frac{1}{e} N \frac{h^3}{(k\theta)^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}$$

sein wird, was sich von unserem ω nur durch den Vorfaktor unterscheidet. Während $\frac{9}{16\sqrt{\pi}} = \frac{1}{3{,}15}$ ist, ist $\frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}72}$, so daß mit $3{,}15 : 2{,}72 = 1{,}16$ (genauer 1,1592)

$$\underline{\omega' = \omega \,.\, 1{,}16\, f^3} \qquad (3)$$

ist. Damit also $\omega' = \omega$ sei, soll $f^3 = 0{,}8627$, $f = 0{,}952$ sein, d. h. die mittlere Umlaufszahl ν in den Nullpunktsbahnen $= 0{,}95$ der Debyeschen Maximalfrequenz ν_m.

Durch obige Betrachtungen ist nun der immer etwas mystischen „Entropiekonstante" eine klare physikalische Bedeutung gegeben, wodurch dieselbe (nach Hinzufügung der Größe θ, welche auch bei $\log T$ auftritt und aus dem Resultat wegfällt) die Bedeutung eines gut definierten Volumens bekommt, und zwar des Elementarvolumens ω, welches einer selbständigen Berechnung fähig ist.

III. Die Entropie von festen Körpern in der Nähe von $T = 0$.

In der allgemeinen Gleichung

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv$$

wird, da bei sehr niedrigen Temperaturen aus dem allgemeinen Debyeschen Ausdruck für E bekanntlich hervorgeht:

$$\underline{E = E_0 + \alpha T^4 + \beta T^8 + \cdots + P,}$$

für $c_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v$ gefunden werden:

$$C_v = 4\alpha T^3 + 8\beta T^7 + \cdots,$$

wo α, β usw. noch Funktionen von v sind (vgl. l. c. S. 508 bis 514). Die potentielle Energie P wird wiederum unabhängig von T vorausgesetzt.

Die Zustandsgleichung für feste Körper wird daher in der Nähe von $T = 0$ notwendig die Form haben

$$p = \alpha' T^4 + \beta' T^8 + \cdots + A.$$

Denn nach einer bekannten thermodynamischen Beziehung soll

$$\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = T\left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)_v$$

sein, so daß alsdann (auch A unabhängig von T vorausgesetzt)

$$4\frac{d\alpha}{dv}T^3 + 8\frac{d\beta}{dv}T^7 + \cdots = 4.3\alpha' T^3 + 8.7\beta' T^7 + \cdots$$

wird, was also

$$\alpha' = \frac{1}{3}\frac{d\alpha}{dv}, \qquad \beta' = \frac{1}{7}\frac{d\beta}{dv} \text{ usw.}$$

ergibt. Wenn demnach die Koeffizienten α, β usw. in der Energiegleichung noch Funktionen von v sind (und das ist tatsächlich der Fall), so wird notwendig die Zustandsgleichung die obige Form haben müssen. Daher wird

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = 4\alpha' T^3 + 8\beta' T^7 + \cdots,$$

so daß, nach Einsetzung obiger Werte von α', β' usw., für die Differentialgleichung gefunden wird:

$$ds = (4\alpha T^2 + 8\beta T^6 + \cdots)\,dT + \left(\frac{4}{3}\frac{d\alpha}{dv}T^3 + \frac{8}{7}\frac{d\beta}{dv}T^7 + \cdots\right)dv,$$

d. h.

$$ds = d\left(\tfrac{4}{3}\alpha T^3 + \tfrac{8}{7}\beta T^7 + \cdots\right),$$

also gehörigerweise ein vollständiges Differential. Das geht freilich auch, mit

$$c_v = c_0 + \int_{v_0}^{v} T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v dv,$$

wo hier $c_0 = 0$ ist, hervor aus

$$ds = \left[\int_{v_0}^{v}\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v dv\right]dT + \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv = d\left[\int_{v_0}^{v}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv\right]$$

Dieses ergibt also

$$ds = d\left[\int_{v_0}^{v}(4\alpha' T^3 + 8\beta' T^7 + \cdots)\,dv\right]$$

$$= d\left[\int_{v_0}^{v}\left(\frac{4}{3}\frac{d\alpha}{dv}T^3 + \frac{8}{7}\frac{d\beta}{dv}T^7 + \cdots\right)dv\right],$$

d. h.

$$ds = d\left(\tfrac{4}{3}\alpha T^3 + \tfrac{8}{7}\beta T^7 + \cdots\right),$$

wie oben. Für s bekommt man demnach schließlich [1]:

$$s = \tfrac{4}{3}\alpha T^3 + \tfrac{8}{7}\beta T^7 + \cdots \text{ (feste Körper, sehr niedrige Temperaturen)}, \quad (4)$$

wo die Koeffizienten α, β usw. der Energiegleichung noch Funktionen von v sind [2].

Wir bemerken noch, daß jetzt das Glied mit $\log(v-b)$ verschwunden ist; die Volumenabhängigkeit von s ist in den Koeffizienten $\frac{4}{3}\alpha$, $\frac{8}{7}\beta$ usw. übergegangen. Wäre der Debyesche Ausdruck für die Energie integrierbar, so würde man auch einen allgemeinen Ausdruck für die Entropie bekommen können, welcher für alle Temperaturen gültig ist, und man würde alsdann dem allmählichen Übergang von

$$s = c_v \log T + R \log(v-b) + s_0$$

in $s = \frac{4}{3}\alpha T^3 + \cdots$ usw. folgen können.

IV. Die Entropie von Gasgemischen (Gibbssches Paradoxon).

Für ein Gasgemisch, welches aus bzw. n_1, n_2, n_3 usw. Grammolekülen der verschiedenen Komponenten besteht, gilt — in Übereinstimmung mit (1) — die Gleichung

$$S = \Sigma n_1 \cdot \tfrac{3}{2} R + \Sigma n_1 \cdot \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\Theta} + \Sigma n_1 . R \log \frac{V-B}{\Omega}, \quad (5)$$

worin offenbar

$$\Theta = \theta_1^{c_1}\theta_2^{c_2}\ldots, \quad \Omega = (n_1\omega_1)^{c_1}(n_2\omega_2)^{c_2}\ldots \quad (6)$$

sein wird (was wir sogleich verdeutlichen werden [3]), und wo

$$c_1 = \frac{n_1}{\Sigma n_1}, \quad c_2 = \frac{n_2}{\Sigma n_1} \text{ usw.}$$

---

[1] Da z. B. $\alpha = \frac{3}{5}\frac{R\pi^4}{\theta^3}$ ist (l. c. S. 508), so hat $\frac{4}{3}\alpha T^3 = \frac{4}{5} R\pi^4 \frac{T^3}{\theta^3}$ gehörig die Dimensionen von R. Die Größe θ ist bekanntlich noch von v abhängig.

[2] Würde man irrtümlich, die Temperaturabhängigkeit von $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = 4\alpha' T^3 + \cdots$ unbeachtet lassend, integriert haben:

$$s = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_0}^{v} \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv = \int_0^T (4\alpha T^2 + \cdots) dT + \int_0^v (4\alpha' T^3 + \cdots) dv,$$

so würde man neben $\frac{4}{3}\alpha T^3 + \cdots$ noch einmal $\frac{4}{3}\alpha T^3 + \cdots$ bekommen haben! Wenn man aber bedenkt, was wir in der Fußnote von I. bemerkt haben, so wird man das zweite Integral bei $T = 0$ (die untere Grenze des ersten Integrals) nehmen, so daß dieses wegen T^3 usw. vollständig verschwindet.

[3] Was die Dimensionen betrifft, bemerken wir, daß Ω mit $n_1 = n$, n_2 usw. $= 0$, $c_1 = 1$, c_2 usw. $= 0$, $\omega_1 = \omega$ gehörig $= n\omega$ wird. Und ist

ist. Alsdann wird, da $\Sigma n_1 \log (\theta_1^{c_1} \theta_2^{c_2} \ldots)$ offenbar $= \log \theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \ldots$ ist:

$$S = \left[n_1 \left(\tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta_1} \right) + n_2 \left(\tfrac{3}{2} R + \tfrac{3}{2} R \log \frac{T}{\theta_2} \right) + \cdots \right] +$$

$$+ \Sigma n_1 \log \frac{V - B}{\omega_1^{c_1} \omega_2^{c_2} \ldots} - \Sigma n_1 R \log (n_1^{c_1} n_2^{c_2} \ldots).$$

Da aber

$$\Sigma n_1 \log (n_1^{c_1} n_2^{c_2} \ldots) = \log (n_1^{n_1} n_2^{n_2} \ldots) = n_1 \log n_1 + n_2 \log n_2 + \cdots$$

ist, so kann auch geschrieben werden:

$$S = (n_1 f_1 (T) + n_2 f_2 (T) + \cdots) + \Sigma n_1 . R \log \frac{V - B}{\omega_1^{c_1} \omega_2^{c_2} \ldots} -$$

$$- R (n_1 \log n_1 + n_2 \log n_2 + \cdots),$$

oder

$$S = \Sigma (n_1 f_1 (T)) + \Sigma n_1 . R \log \frac{(V - B) : \Sigma n_1}{\omega_1^{c_1} \omega_2^{c_2}} -$$

$$- R (n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 + \cdots),$$

da $\Sigma n_1 \log \Sigma n_1$ (bei $V - B$ eingeführt) $= n_1 \log \Sigma n_1 + n_2 \log \Sigma n_2 + \cdots$ ist (bei $n_1 \log n_1 + \cdots$ eingeführt).

Nun ist bei verdünnten Gasen $(V - B) : \Sigma n_1 =$ dem für alle Gase gemeinsamen Molekularvolumen $v - b = v$, folglich wird mit

$$\Sigma n_1 \log (\omega_1^{c_1} \omega_2^{c_2} \ldots) = \log (\omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots);$$

$$S = \Sigma (n_1 f_1 (T)) + R \left[n_1 \log \frac{v - b}{\omega_1} + n_2 \log \frac{v - b}{\omega_2} + \cdots \right] -$$

$$- R (n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 + \cdots),$$

also schließlich

$$\underline{S = \Sigma (n_1 s_1) - R (n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 + \cdots),} \qquad (7)$$

der bekannte Ausdruck für die Entropie eines verdünnten Gasgemisches, woraus die Entropievermehrung bei der Mischung hervorgeht — das sogenannte Gibbssche Paradoxon, welches aber nicht mehr als „Paradoxon" erscheint, wenn man die Entropie mit den relativen „Wahrscheinlichkeiten" der Moleküle im Phasenraum in Verbindung setzt.

Sind alle Gase identisch, so wird $n_1 = n$, n_2 usw. $= 0$, $c_1 = 1$, c_2 usw. $= 0$, und es wird $n_1 \log c_1 + \cdots = n \log 1 + 0 \log 0 + \cdots = 0$, und es ist einfach $S = n s$.

$n_1 = n_2 =$ usw. $= n$, $\omega_1 = \omega_2 =$ usw. $= \omega$, so wird $\Omega = (n \omega)^{c_1 + c_2 + \cdots}$, also ebenfalls $= n \omega$. Und das nämliche gilt für Θ.

Bemerkung. Da im Gemisch $\frac{\partial S}{\partial n_1} = s_1 - R \log c_1$ ist (es ist nämlich $\frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 \log c_1 + \cdots) = \log c_1$; usw.), so kann man S auch schreiben in der Form

$$S = n_1 \frac{\partial S_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial S_2}{\partial n_2} + \cdots = \Sigma [n_1 (s_1 - R \log c_1)].$$

Das gilt für verdünnte Gase. Wenn jedoch das Gasgemisch nicht mehr als verdünnt angesehen werden kann, so wird doch immer noch

$$S = n_1 \frac{\partial S_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial S_2}{\partial n_2} + \cdots$$

sein, denn das ist eine bekannte mathematische Eigenschaft von homogenen Funktionen ersten Grades[1] bezüglich der Molekülzahlen n_1, n_2 usw. Aber $\frac{\partial S_1}{\partial n_1}$ wird nicht mehr genau $= s_1 - R \log c_1$ sein, aber etwas davon verschieden, nämlich $s_1' - R \log c_1$, wo s_1' nicht $= s_1$ ist. Und so auch für $\frac{\partial S}{\partial n_2}$ usw. So geht z. B. aus (siehe weiter oben)

$$S = (n_1 f_1(T) + n_2 f_2(T) + \cdots) + \Sigma n_1 . R \log (V - B) - \\ - R (n_1 \log \omega_1 + \cdots) - R (n_1 \log n_1 + \cdots)$$

hervor:

$$\frac{\partial S}{\partial n_1} = f_1(T) + R \log (V - B) + \frac{\Sigma n_1 . R}{V - B} \frac{\partial (V - B)}{\partial n_1} - \\ - R \log \omega_1 - R (1 + \log n_1),$$

oder

$$\frac{\partial S}{\partial n_1} = f_1(T) + R \log \frac{(V - B) : \Sigma n_1}{\omega_1} + \\ + \left[\frac{R}{(V - B) : \Sigma n_1} \frac{\partial (V - B)}{\partial n_1} - R \right] - R \log c_1.$$

Nur bei verdünnten Gasen wird der Klammerausdruck $= 0$, da alsdann $(V - B) : \Sigma n_1 = v - b$ ist, und auch $\frac{\partial (V - B)}{\partial n_1} = v - b$, so daß $\frac{\partial S}{\partial n_1} = f_1(T) + R \log \frac{v - b}{\omega_1} - R \log c_1 = s_1 - R \log c_1$ wird.

---

[1] Das will sagen, daß die Funktion S t-mal größer wird, wenn man alle Molekülzahlen t-mal größer nimmt, d. h. wenn n_1 zu $t n_1$, n_2 zu $t n_2$ usw. wird.

In gleicher Weise findet man:

$$\frac{\partial S}{\partial n_2} = f_2(T) + R\log\frac{(V-B):\Sigma n_1}{\omega_2} + \\ + \left[\frac{R}{(V-B):\Sigma n_1}\frac{\partial(V-B)}{\partial n_2} - R\right] - R\log c_2,$$

usw., so daß

$$n_1\frac{\partial S}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial S}{\partial n_2} + \cdots = (n_1 f_1(T) + n_2 f_2(T) + \cdots) + \Sigma n_1 . R\log\frac{V-B}{\Sigma n_1} - \\ - R(n_1\log\omega_1 + n_2\log\omega_2 + \cdots) + \left[\frac{R}{(V-B):\Sigma n_1}\left(n_1\frac{\partial(V-B)}{\partial n_1} + \right.\right. \\ \left.\left. + n_2\frac{\partial(V-B)}{\partial n_2} + \cdots\right) - \Sigma n_1 . R\right] - R(n_1\log c_1 + n_2\log c_2 + \cdots)$$

ist. Hierin ist jedoch $n_1\frac{\partial(V-B)}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial(V-B)}{\partial n_2} + \cdots = (V-B)$, weil $(V-B)$ wiederum eine homogene Funktion ersten Grades von n_1, n_2 usw. ist. Dadurch wird, obgleich die einzelnen Werte von [ ] nicht $= 0$ sind, der Klammerausdruck in der Summe $\Sigma\left(n_1\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)$ wohl $= 0$, und man bekommt:

$$n_1\frac{\partial S}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial S}{\partial n_2} + \cdots = \Sigma(n_1 f_1(T)) + \\ + \Sigma n_1 . R\log\frac{(V-B):\Sigma n_1}{\omega_1^{c_1}\omega_2^{c_2}\ldots} - \Sigma(n_1\log c_1) = S.$$

V. Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen.

Obgleich schon aus dem Obigen hervorgeht, daß der Ansatz $\Omega = (n_1\omega_1)^{c_1}\ldots$ richtig ist (und ebenfalls $\Theta = \theta_1^{c_1}\theta_2^{c_2}\ldots$) — denn nur dieser führt zu $-R(n_1\log c_1 + n_2\log c_2 + \cdots)$ im Ausdruck für S und zu $-R\log c_1$ in den Ausdrücken für $\frac{\partial S}{\partial n_1}$ usw. —, so werden wir auch noch auf anderem Wege dazu geführt.

Wir sahen oben, daß bei einem ungemischten Gase pro Grammolekül

$$S = f(T) + R\log\frac{v-b}{\omega} = Nf(T)_a + Nk\log\frac{(v-b)_a}{\omega_a}$$

ist, wenn N die Anzahl der Moleküle in 1 Grammolekül vorstellt, während $f(T)_a = f(T):N$, $(v-b)_a = (v-b):N$, $\omega_a = \omega:N$ sich auf ein einziges Molekül beziehen. Nun ist nach Boltzmann:

$$S = -k\log w,$$

wo $\mathfrak{w}$ eine Wahrscheinlichkeit bedeutet. Es ist also, abgesehen von der Temperaturfunktion:

$$S = Nk \log \frac{(v-b)_a}{\omega_a} = -k \log \mathfrak{w},$$

somit:

$$\mathfrak{w} = \left(\frac{\omega_a}{(v-b)_a}\right)^N = \left(\frac{\omega}{v-b}\right)^N,$$

so daß $\mathfrak{w}$ die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit ist, daß zu gleicher Zeit im für sie disponiblen Raume $(v-b)_a$ jedes vorhandene Molekül sich gerade im Raume ω_a befindet. Nimmt also $v-b$ zu, so wird diese Wahrscheinlichkeit gehörigerweise geringer, während die Entropie, worin $v-b$ als $R \log (v-b)$ vorkommt, vermehrt wird. Würde $v-b$ abnehmen können bis zu $v_0 - b_0 = \omega$, so würde $\mathfrak{w} = 1$, und der vom Volumen abhängige Teil der Entropie $= 0$ sein. Es wäre alsdann nur eine einzige Konfiguration möglich.

Für das gemischte (verdünnte) Gas gilt jedoch für jede Komponente pro Grammolekül (die Temperaturfunktion wiederum weggelassen):

$$\frac{\partial S}{\partial n_1} = s_1' = Nk \log \frac{(v-b)_a}{(\omega_1)_a} - Nk \log c_1 = -k \log \mathfrak{w}_1'; \text{ usw.},$$

wodurch

$$\mathfrak{w}_1' = \mathfrak{w}_1 c_1^N, \quad \mathfrak{w}_2' = \mathfrak{w}_2 c_2^N \text{ usw.}$$

wird, so daß in der gemischten Phase die genannte Wahrscheinlichkeit geringer ist, und zwar im Verhältnis $c_1^N : 1$, als in der ungemischten Phase. Und das ist selbstverständlich, denn sind z. B. 3 Mol. einer gewissen Sorte (rot) gegen 7 Mol. einer anderen Sorte (schwarz) vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. ein rotes Molekül in einem gewissen Raume sich befindet, $= \frac{3}{10}$ gegen $\frac{10}{10} = 1$, falls alle Moleküle rot wären. Die Wahrscheinlichkeit von Rot wird also bei der Mischung von Rot und Schwarz für alle N Moleküle mit c_1^N multipliziert, d. h. die molekulare Entropie dieser Komponente plötzlich — diskontinuierlich — mit $-R \log c_1$ vermehrt.

Betrachten wir jetzt ein verdünntes Gas, worin sich N_1 Moleküle der ersten Art, N_2 Moleküle der zweiten Art usw. befinden, so ist offenbar für die Gesamtmenge des Gases die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit, daß zu gleicher Zeit jedes rote Molekül im zugehörigen $(\omega_1)_a$ ist, jedes schwarze Molekül in $(\mathfrak{w}_2)_a$ usw.:

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{w}_1', \mathfrak{w}_2' \ldots$$

oder, wenn man hierin w_1' usw. durch ihre obigen Werte ersetzt:

$$\mathfrak{W} = \left(\frac{(\omega_1)_a}{(v-b)_a}c_1\right)^{N_1}\left(\frac{(\omega_2)_a}{(v-b)_a}\right)^{N_2}\cdots = \left(\frac{N_1(\omega_1)_a}{\Sigma N_1.(v-b)_a}\right)^{N_1}\left(\frac{N_2(\omega_2)_a}{\Sigma N_1.(v-b)_a}\right)^{N_2}\cdots,$$

da $c_1 = N_1 : \Sigma N_1$, $c_2 = N_2 : \Sigma N_1$ usw., während $\Sigma N_1 = N_1 + N_2 + \cdots$ ist. Nun ist $\Sigma N_1.(v-b)_a = V - B$, und folglich:

$$\mathfrak{W} = \frac{(N_1(\omega_1)_a)^{N_1}(N_2(\omega_2)_a)^{N_2}\cdots}{(V-B)^{\Sigma N_1}}.$$

Mit

$$S = -k\log\mathfrak{W},$$

und mit Hinzufügung der weggelassenen Temperaturfunktionen, wird daher

$$S = \Sigma\left(N_1 f_1(T)_a\right) + k\log\frac{(V-B)^{\Sigma N_1}}{(N_1(\omega_1)_a)^{N_1}(N_2(\omega_2)_a)^{N_2}\cdots}$$

$$= \Sigma N_1 f_1(T)_a + \Sigma N_1 . k\log\frac{V-B}{(N_1(\omega_1)_a)^{c_1}(N_2(\omega_2)_a)^{c_2}\cdots}.$$

Ist nun $N_1 = N.n_1$, $N_2 = N.n_2$ usw., wo n_1, n_2 usw. wiederum die gewöhnlichen „molekularen" Mengen (in Grammolekülen ausgedrückt) sind, so wird mit $Nf_1(T)_a = f_1(T)$ usw., $N(\omega_1)_a = \omega_1$ usw., und mit $\Sigma N_1.k = \Sigma n_1.Nk = \Sigma n_1.R$:

$$S = \Sigma\left(n_1 f_1(T)\right) + \Sigma n_1 . R\log\frac{V-B}{(n_1\omega_1)^{c_1}(n_2\omega_2)^{c_2}\cdots},$$

womit der Ansatz

$$\Omega = (n_1\omega_1)^{c_1}(n_2\omega_2)^{c_2}\cdots$$

gerechtfertigt ist. Und auch hinsichtlich $\Theta = \theta_1^{c_1}\theta_2^{c_2}\cdots$ im Temperaturglied der Entropie gilt das nämliche. Natürlich bleibt alles ungeändert bei nicht verdünnten Gasen; nur würden dann die obigen Rechnungen (vgl. den Schluß von IV.) komplizierter geworden sein.

Das sogenannte Gibbssche Paradoxon nach (7) ist somit auf ein einfaches Wahrscheinlichkeitsgesetz zurückgeführt. Die damit zusammenhängende Entropievermehrung bei der Mischung tritt wiederum plötzlich auf, da die verschiedenen Wahrscheinlichkeiten bei verschiedenartigen (roten, schwarzen, blauen usw.) Molekülen natürlich geringer sind als bei Molekülen einer einzigen Sorte.

Diese bekannte Einsicht ist aber bedeutend erleichtert durch die Einführung der Elementarvolumina in der Entropiegleichung, wodurch dieselbe wohl zum ersten Male in homogener Form geschrieben wurde, und wobei die frühere Entropiekonstante S_0 aus der Gleichung verschwunden ist.

Nicht etwa in $V - B$ steckt das Paradoxon — wie man früher immer durch subtile, aber im Grunde wenig überzeugende Unterscheidungen zwischen $(V - B) : n_1$ und $(V - B) : \Sigma n_1$, was die einzelnen Komponenten betrifft, zu rechtfertigen suchte —, sondern im Nenner

$$\Omega = (n_1 \omega_1)^{c_1} (n_2 \omega_2)^{c_2} \ldots,$$

wovon die Gestalt durch Wahrscheinlichkeitsgründe bedingt wird. Und auch die in der statistischen Mechanik bisweilen auftauchende Schwierigkeit über eine gewisse, nicht erklärbare Teilung durch $\Sigma N_1^{\Sigma N_1}$, um das richtige Resultat zu erhalten, ist hier nicht mehr vorhanden.

VI. Schlußbemerkung.

Nach dem Obigen wird es deutlich sein, daß das sogenannte Gibbssche Paradoxon — d. h. das Vorhandensein eines Gliedes $-R \log c_1$ für die einzelnen Komponenten in dieser gemischten Phase, und von $-R(n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 + \cdots)$ für die Gesamtmenge der Mischung — nur bei solchen Körpern vorkommen kann, wo die Moleküle sich frei bewegen können. Denn nur dann kann von einer Wahrscheinlichkeitstheorie im Boltzmannschen Sinne die Rede sein, und unter anderem auf die Stoßwahrscheinlichkeit der Moleküle zurückgeführt werden[1], welche Wahrscheinlichkeit bei jedem einzelnen Molekül durch den Quotienten $\omega_s : (v - b)$ gegeben ist, wo ω_s freilich eine etwas andere Bedeutung hat als das von uns eingeführte Elementarvolumen ω (vgl. II.).

Mit anderen Worten: das Gibbssche Paradoxon wird überall zum Vorschein treten bei Gas- und Flüssigkeitsgemischen — und bei festen Gemischen (feste Lösungen, Mischkristalle), soweit noch Diffusion möglich ist, d. h. bei höheren Temperaturen. Denn diese Diffusion weist auf eine gewisse Bewegungsfreiheit hin.

Aber sobald diese Bewegungsfreiheit völlig zu fehlen anfängt, wie bei festen Körpern bei niedrigen Temperaturen, wird das Gibbssche Paradoxon und damit die ganz darauf beruhende Thermodynamik der Gemische hinfällig werden. Das äußert sich auch im Entropieausdruck, wo alsdann das Glied mit $\log(v - b)$ verschwunden und, zusammen mit

---

[1] Dieses kommt auch in der Formel $c_1^{r_1} c_2^{r_2} \ldots = K$ zum Vorschein, welche bei Reaktionen zwischen den Komponenten auftritt, und welche thermodynamisch durch das Gibbssche Paradoxon, kinetisch durch die Stoßwahrscheinlichkeit bedingt ist.

der Temperaturfunktion, ersetzt ist durch $\frac{4}{3}\alpha T^3$, wo α nur noch eine sehr schwache Volumenfunktion ist.

Nur in den Oberflächenschichten zwischen der festen und der Dampf- oder Flüssigkeitsphase, wo die Beweglichkeit vielleicht etwas größer ist — und das gilt auch bei höheren Temperaturen —, kann ein Gleichgewicht in thermodynamischem und kinetischem Sinne zwischen einer „gemischten" festen Phase und der Flüssigkeit oder dem Dampfe zustande kommen, d. h. in der Weise, daß dabei in den molekularen thermodynamischen Potentialen ein Glied mit $R \log c$ auftritt.

Tavel sur Clarens, im September 1927.

Herrn Professor Dr. Joseph Petzoldt in Spandau
zum 4. November 1927 in Dankbarkeit gewidmet.

Über die Schwindung der Metalle und Legierungen.

Von **F. Sauerwald, E. Nowak** und **H. Juretzek** in Breslau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1927.)

Die früher bereits diskutierte Frage nach dem Zusammenhang zwischen der rein thermischen Längenänderung, insbesondere einer eventuellen anfänglichen Ausdehnung aus dem Schmelzfluß erstarrter Metalle und Legierungen und den Angaben technischer Schwindungsmesser wird erneut aufgenommen. Eine Anordnung zur Bestimmung der ersteren unter Vermeidung von Nebeneinflüssen wird angegeben und die rein thermische Schwindung mit erheblicher Annäherung an den Idealfall bestimmt. Bei derselben treten keine Effekte auf, die nicht mit aus dem Zustandsdiagramm folgenden Zustandsänderungen deutbar wären.

Unter Schwindung bzw. Schwindungszahl der Metalle versteht man den prozentischen Unterschied der linearen Dimensionen eines Metallkörpers unmittelbar nach oder während der Erstarrung aus der Schmelze gegenüber den Dimensionen nach der Abkühlung auf Raumtemperatur[1]. Der ganze Schwindungsvorgang hängt natürlich in erster Linie direkt mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Materials zusammen — besonders mit dessen Temperaturabhängigkeit —, er braucht ferner nicht stetig zu sein und es können auch Dilatationen auftreten, in erster Linie offenbar dann, wenn Phasenänderungen im festen Zustand verlaufen.

Wenn zwar so von vornherein mit einer erheblichen Mannigfaltigkeit der Schwindungsvorgänge zu rechnen ist, wird dieselbe doch durch das Bild der vorliegenden Zahlen noch übertroffen; es müssen also insbesondere bei den in der Technik festgestellten Zahlen noch eine Reihe weiterer Umstände mitbestimmend gewesen sein. Leider sind jedoch die in erster Linie maßgebenden Faktoren gegenüber Nebenwirkungen häufig noch nicht eindeutig erkannt.

---

[1] Unter Gesamtschwindung wird verstanden die genannte Differenz vermehrt um einen etwa vorhandenen Betrag einer anfänglichen Ausdehnung. Wir haben der Einfachheit halber immer diesen Wert angegeben. Eine Verwechslung ist nicht möglich, da, wo Ausdehnungen vorliegen, dies immer bemerkt ist.

Wir haben bereits früher[1] darauf hingewiesen, daß in erster Linie die mit technischen Schwindungsmessern[2] häufig unmittelbar nach der Erstarrung beobachtete anfängliche Ausdehnung einer weiteren kritischen Untersuchung bedarf. Vom physikalischen Standpunkt ist dies ohne weiteres verständlich. Diese vor der Schwindung einsetzende Ausdehnung des erstarrten Materials ist häufig (angeblich ohne prinzipiellen Unterschied gegenüber Legierungen) auch bei reinen Metallen, die nicht etwa Umwandlungen erleiden, gefunden worden. Wenn dieselbe eine für das betreffende Raumgitter charakteristische Erscheinung darstellen sollte, so wäre dies offenbar eine physikalische Abnormität von größter Bedeutung, z. B. für die Auffassung des Schmelzvorganges. Wir haben jedoch früher schon gezeigt, daß in technischen Schwindungsmessern, bei denen Metall in eine Sandform gegossen wird und die Bewegungen des erstarrenden Metalls durch Stangen nach außen übertragen werden, Ausdehnungseffekte als durch das Metall verursacht vorgetäuscht werden können, die gar nicht durch das Metall hervorgerufen werden. Es blieb uns jetzt zunächst noch die Aufgabe zu untersuchen, welche im Anfang des Schwindungsvorgangs beobachteten Ausdehnungen nun tatsächlich für Metalle und Legierungen selbst charakteristisch sind. Weitergehend sollte der Beginn der Nachprüfung gemacht werden, ob bei einer exakten Analyse alle Erscheinungen mit den Zustandsänderungen, wie sie nach dem Zustandsdiagramm zu erwarten sind, zu deuten sind oder nicht. Aus dem Vergleich so erhaltener Zahlen, falls sie als Materialkonstanten betrachtet werden können, mit den technischen Schwindungszahlen, soll weiterhin versucht werden, Schlüsse auf den technischen Schwindungsvorgang zu machen.

Experimentelles.

Die hauptsächlichsten Nachteile der technischen Schwindungsmessung vom physikalisch-meßtechnischen Standpunkt aus sind, daß die Volumengestaltung von der das Material aufnehmenden Form beeinflußt werden kann und daß die Temperaturverteilung sehr ungleichmäßig ist. Diesen

---

[1] Gießerei-Ztg. **20**, 391, 1923. Die von Bardenheuer und Ebbefeld (Diss. Aachen 1925) inzwischen mitgeteilte Beobachtung beim Guß einer Kugel läßt nur für diesen Fall den Ausschluß einer Reihe von Nebenwirkungen wahrscheinlich erscheinen.

[2] Unter technischen Schwindungsmessungen sollen hier alle die Meßverfahren bezeichnet werden, die Längenänderungen während eines dem technischen Gießverfahren weitgehend entsprechenden Vorganges vornehmen.

Nachteilen entgeht man, wenn man das Material in einer flachen, etwas schräg gestellten Quarzrinne, wie Fig. 1 zeigt, unterbringt. Das mit einem senkrechten Plättchen verschlossene Ende der Rinne ist das tiefer liegende, an diesem Ende kann das in der Rinne geschmolzene Metall sich an einem angeschweißten Zapfen *a* festlegen. Die Bewegungen des anderen Endes und der ganzen übrigen Masse des erstarrenden Metalls sind vollkommen frei und durch einen dort eingelegten am Ende etwas umgebogenen Quarzstab übertragbar. Dieser Quarzstab, der am anderen Ende auf einer festen Unterlage unter ganz geringer Reibung gleiten kann, wird je nach den Umständen mehr oder weniger durch ein kleines Gewicht beschwert, damit er aus dem geschmolzenen Metall nicht herausgedrückt werden kann, was ohne Beschwerung bei den ersten Versuchen gelegentlich vorkam. Geheizt werden kann mit Gas oder die Rinne wird in einen Ofen eingeführt, so daß sie frei in ihm schwebt. Da die Rinne nur 10 cm lang zu sein braucht, können große Temperaturdifferenzen im Metall nicht auftreten, sie betrugen in einem Falle bei Zink an freier Luft etwa 5° im Anfang des Schwindungsvorgangs. Wenn die Quarzrinne mit Metall im Ofen abkühlt, dürften auch bei höheren Temperaturen keine größeren Differenzen auftreten.

Die Gesamtanordnung unter Benutzung eines Ofens ist in Fig. 2 dargestellt. Die durch den Quarzstab *k* nach außen übertragene Bewegung des freien Endes des Metalls *i* wird in einem Mikroskop *m* beobachtet. Wenn auch die Quarzrinne durch ein Quarzrohr *g* gehalten wird, an welches sie angeschweißt ist, so wurde doch, um über etwaige durch das Stativ *p* hervorgerufene Eigenbewegungen Aufschluß zu erhalten, an die Rinne ein Kontrollstab e_1 angeschweißt, dessen Ende gleichzeitig mit dem Stab *k* im Mikroskop beobachtet wurde. Die Ablesungen an *k* wurden um die geringen Bewegungen von e_1 korrigiert. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen; bei den letzten genauesten Messungen wurde die Lötstelle in den Zapfen *a* (Fig. 1) eingeführt. Das Rohr *a* (Fig. 2) konnte mit Wasserstoff usw. gefüllt werden.

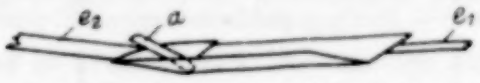


Fig. 1. Rinne für das schwindende Metall.

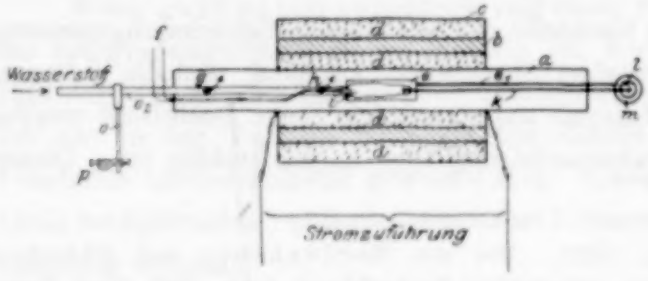


Fig. 2.

Die Vergrößerung des Mikroskops war so bemessen, daß einerseits die gesamte Schwindung verfolgt und andererseits Längenänderungen von 0,01 bis 0,02 % noch abgelesen werden konnten.

Wenn eine Oxydation der Metalle nicht ganz verhindert werden kann, so tritt bei hochschmelzendem Metall eine Zerstörung der Quarzrinne dadurch ein, daß an der Quarzoberfläche durch Silikatbildung eine feste Verbindung zwischen Metall und Quarz geschaffen wird und die Rinne bei der Schwindung gesprengt wird. Man kann in diesem Falle die Brauchbarkeit der Anordnung gewährleisten, wenn man eine ganz dünne Schicht reinen Sandes auf die Rinne aufstreut. Das Festschweißen wird dann völlig verhindert und das Metall bleibt ganz lose. Wir wandten die Sandschicht bei Gußeisen und Zink an.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde bei einigen der reinen Metalle dadurch variiert, daß dieselben einmal im Ofen, einmal in der Luft erstarrten. Sonst wurde nur die sehr langsame Abkühlung im Ofen untersucht.

Ergebnisse.

I. Reine Metalle. Die reinen Metalle wurden an der Luft untersucht, Cu im Wasserstoff.

Blei, technisch. Die hiermit zuerst und noch ohne Kontrollstab ausgeführten Versuche ergaben einen regelmäßigen Schwindungsverlauf ohne anfängliche Ausdehnung. Die Gesamtschwindung betrug im Mittel **0,88** %. Frühere technische Werte sind:

Wüst[1]	0,82 bis 0,83 %	
Wüst und Schitzkowski[2]	0,73 % Weichblei	
Materialprüfungsamt[3]	0,942 % Schalenguß	Hüttenweichblei
„	0,75 % Sandguß	Hüttenweichblei
Stahl[4]	1,1 %	

Wenn man die Schwindung aus den Ausdehnungskoeffizienten[5] berechnet, so erhält man nach einer geringfügigen Extrapolation **0,90** %.

Zinn (99,5 %), ebenfalls ohne Kontrollstab gemessen, verhielt sich ebenso. Die Gesamtschwindung betrug im Mittel **0,38** %. Es geben an:

Wüst	0,44 bis 0,55 %	
Wüst und Schitzkowski	0,46 bis 0,43 „	
Materialprüfungsamt	0,69 % Schalenguß	Banka
„	0,22 „ Sandguß	Banka
Stahl	0,8 bis 0,4 %	

[1] Metallurg. **2**, 775, 1909.

[2] Mitt. a. d. Kaiser Wilh.-Inst. f. Eisenforschung **4**, 105, 1922.

[3] ZS. f. Metallkde. 1924, S. 110.

[4] Die Metallgießerei, Freiberg i. S., Craz und Gerlach 1926.

[5] Phys.-chem. Tabellen, Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Angaben von Scheel, Dittenberger, Le Chatelier, Vicentini, Omodei und Schulze.

Aus den Ausdehnungskoeffizienten erhält man bei kleiner Extrapolation **0,49** %, bei einer Extrapolation über 100° **0,55** %.

Bei Aluminium (99 %) wurde nur ein Wert für die Gesamtschwindung erhalten, **2,05** %. Die Schwindungskurven waren regelmäßig und zeigten keine anfängliche Ausdehnung, wie von Turner und Mitarbeitern[1] angegeben wird. Die übrigen Werte für die Gesamtschwindung sind:

Wüst	1,78 %	
Wüst und Schitzkowski	1,99 „	
Stahl	1,60 bis 1,80 %	
Schott[2]	1,70 %	
Anderson[3]	1,68 „	
Materialprüfungsamt	1,83 „	Schalenguß
„	1,60 „	Sandguß
Bauer und Heidenhain[4]	1,78 „	Kokillenguß
„	1,74 „	Sandguß

Bei nicht allzu erheblichen Extrapolationen erhält man aus den Ausdehnungskoeffizienten folgende Werte:

1,78 %, **1,86** %, **1,82** %, **1,98** %.

Zink wurde in zwei verschiedenen Sorten untersucht. Technisches Raffinatzink und Zink (Kahlbaum) gaben praktisch dieselben Werte. Außerdem zeigten mit und ohne Kontrollstab angestellte Messungen praktische Übereinstimmung. Eine anfängliche Ausdehnung, wie von Wüst und Schitzkowski (0,02 %) sowie Turner, Murray und Ewen (0,01 bis 0,02 %) angegeben, war nicht zu ermitteln, die Gesamtschwindung betrug im Mittel **1,09** %. Die sonstigen Werte sind:

Wüst	1,4 %	
Wüst und Schitzkowski	1,55 „	
Stahl	1,60 „	
Materialprüfungsamt	1,61 „	Schalenguß
„	1,096 „	Sandguß
Bauer und Heidenhain	1,61 „	Kokillenguß
„	1,27 „	Sandguß
Turner und Murray	1,33 bis 1,25 %	
Johnson und Jones[5]	1,67 %	Kokillenguß

Der Ausdehnungskoeffizient unter sehr geringer Extrapolation liefert **1.49** %.

---

[1] Turner und Murray, Metallurg. **1**, 280, 1910. Es wird 0,02 % angegeben. Turner und Ewen geben nicht ganz 0,01 % an. (Journ. inst. of. met. **2**, 128, 1910.) Chamberlain gibt ebenda (**2**, 193, 1913) Ausdehnungen von 0,02 bis 0,06 % an. die sich zum Teil im völlig flüssigen Aggregatzustand an einem „Extensometer" bemerkbar machen sollen, was schwer einzusehen ist.

[2] Die Metallgießerei. Leipzig, F. Voigt, 1920.

[3] ZS. f. Metallkde. **16**, 238, 1924, ref. Irresberger.

[4] Mitt. d. Materialprüfungsamtes **41**, 56, 1923.

[5] Journ. Inst. of Metals II, 299, 1922.

Kupfer (99,6 %) wurde in H_2-Atmosphäre untersucht. Die Schwindung verlief regelmäßig, eine Ausdehnung konnte nicht festgestellt werden. Von Wüst, Wüst und Schitzkowski (0,03 %) war eine solche beschrieben worden, ebenso von Turner und Haughton, wenn das Cu ohne Kohlendecke geschmolzen wurde. Die Gesamtschwindung betrug im Mittel von sieben allerdings ziemlich stark schwankenden Werten **1,95** %. Sonst geben an:

Wüst	1,42 %		
Wüst und Schitzkowski	1,75 „		
Turner und Murray	1,87 „		
Stahl	1,25 bis 1,45 %		
Materialprüfungsamt	2,04 %	Schalenguß	Elektrolyt.
„	1,85 „	Sandguß	
Johnson und Jones	2,25 „	Kokillenguß	

Bei einer sehr erheblichen Extrapolation über 500° erhält man aus dem Ausdehnungskoeffizienten **2,14** %, bei einer Extrapolation über 80° **2,09** %. Aus unseren früheren Dichtemessungen[1] erhält man **2,31** %.

Zusammenfassend kann also über die reinen Metalle gesagt werden, daß bei Ausschaltung von Nebenumständen Anomalien in den Schwindungskurven nicht auftreten. Die so ermittelten Gesamtschwindungswerte liegen bei Blei, Aluminium und Kupfer an der oberen Grenze der technischen, stark streuenden Angaben und stimmen merklich überein mit den aus den Ausdehnungskoeffizienten ermittelten Koeffizienten. Bei Zinn und Zink liegen unsere Werte innerhalb der technischen Werte. Ein Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit konnte bei unseren Messungen nicht ermittelt werden.

II. Legierungen. Sämtliche Legierungen wurden in H_2- oder H_2–N_2-Atmosphäre untersucht. Mit Messing wurden nur einige orientierende Versuche angestellt, sowohl bei einem 63er als auch bei einem 57er Messing wurde eine anfängliche Ausdehnung nicht festgestellt, wie sie von Wüst, Turner und Murray und Jokibe[2] in anderen Konzentrationsbereichen ermittelt wurde. Die Gesamtschwindung bei einem 63er Messing wurde im Mittel zu **1,9** % gefunden. Technische Werte sind:

1,55 %	Turner und Murray	
1,94 „	Wüst	
1,78 „	Schalenguß	62er Messing, Mat.-Prüf.-Amt
1,47 „	Sandguß	
2,29 „	Kokillenguß, Johnson und Jones.	

Aus unseren früheren Dichtemessungen folgt **2,16** % für ein Messing mit 61,4 % Kupfer.

[1] ZS. f. Metallkde. **14**, 145, 254, 329, 457, 1922.
[2] Journ. Inst. of Metals I, S. 225, 1924.

Kupfer-Zinn-Legierungen.

Diese Legierungen wurden aus Elektrolytkupfer und Zinn (99,5) zusammengeschmolzen.

Kupfer-Zinn-Legierungen mit 30 % Zinn. Zur Erläuterung für den Verlauf des Schwindungsvorganges ist in Fig. 3 ein Paar der gleichzeitig aufgenommenen Schwindungs- und Abkühlungskurven wiedergegeben. Vier solche, im wesentlichen identische Kurvenpaare wurden aufgenommen. Die Angaben der hier zum Anhalt dienenden Abkühlungskurven stimmen mit dem Zustandsdiagramm, z. B. von Bauer und Vollenbruck[1] oder auch demjenigen von Isihara[2] ganz gut überein. Nur der letzte thermische Effekt liegt etwas tief. Das Erstarrungsintervall reicht mit Einschaltung eines nonvarianten Gleichgewichts von 762 bis 742°. Eine Schwindung findet hier noch nicht statt, im Gegenteil ist ein schwacher Hinweis auf eine vielleicht gerade noch beobachtbare Ausdehnung vorhanden. Von Turner und Haughton[3] wird eine Ausdehnung von 0,3 % angegeben. Dann findet sich im festen Zustand zwischen 600 und 700° eine Unregelmäßigkeit bei der Schwindung, die nach vollendeter Erstarrung eingesetzt hat, zu der sich Parallelen in der Abkühlungskurve, jedoch nicht mit Deutlichkeit, aufzeigen lassen. Unter Umständen ist hier ein Hinweis auf das von Isihara vertretene heterogene Gebiet ($\gamma + \beta$) zu sehen. Die Entmischung des γ- bzw. β-Mischkristalls findet sich dann wieder in beiden Kurven ausgeprägt.

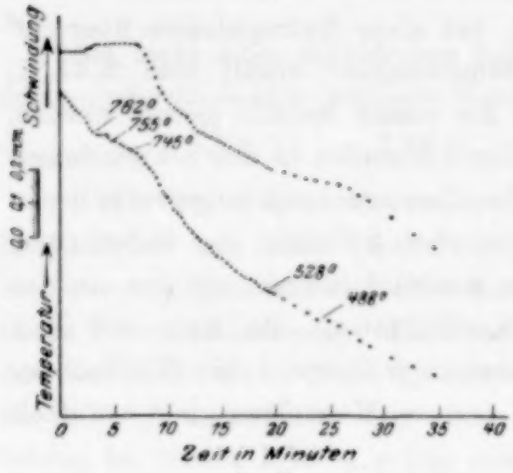


Fig. 3.
Schwindungskurve (oben) und Abkühlungskurve einer Cu-Sn-Legierung mit 30 % Sn.

Unter Ausschaltung eines sicher infolge schlechten Funktionierens des Zapfens fehlerhaften Wertes der Gesamtschwindung können als Werte dafür mitgeteilt werden: **1,73** % und **1,70** %. Ältere Angaben von Schott und Stahl schwanken zwischen 0,8 und 1,7 %. Aus unseren früheren Dichtemessungen ergibt sich **1,75** %. Der Ausdehnungskoeffizient nach Le Chatelier liefert **2,01** %.

---

[1] ZS. f. Metallke. **15**, 119, 191, 1923.
[2] Ebenda **17**, 99, 1925.
[3] Journ. Inst. of Metals II, S. 192, 1911.

Kupfer-Zinn-Legierungen mit 20 % Zinn. Eines der vier erhaltenen Kurvenpaare ist in Fig. 4 zu sehen. Von 886° bis etwas unter 797° geht die Erstarrung vor sich. Dieselbe ist ganz deutlich von einer erheblichen Ausdehnung begleitet. Dann setzt regelmäßige Schwindung ein, die noch etwas umstrittene Phasenänderung bei 580° drückt sich in der Schwindung kaum aus, wohl aber die Aufspaltung des Mischkristalls bei 510° und 520°.

Als Gesamtschwindungswerte wurden erhalten **1,79** und **1,81** %, wobei die Ausdehnungen **0,08** und **0,06** % betragen. Beim ersten Versuch wurde als Gesamtschwindung nur 1,28 und als Ausdehnung 0,22 % erhalten. Es ist fraglich, ob hier eine Störung vorgekommen ist. Wüst und Turner und Haughton geben als Maß für die Ausdehnung 0,05 und 0,1 % an.

An älteren Werten für eine 20%ige Bronze ist zu nennen ein solcher von Wüst mit **1,52** % Gesamtschwindung. Aus unseren Dichtemessungen errechnet sich **1,77** %, der Ausdehnungskoeffizient nach Le Chatelier liefert **2,06** %.

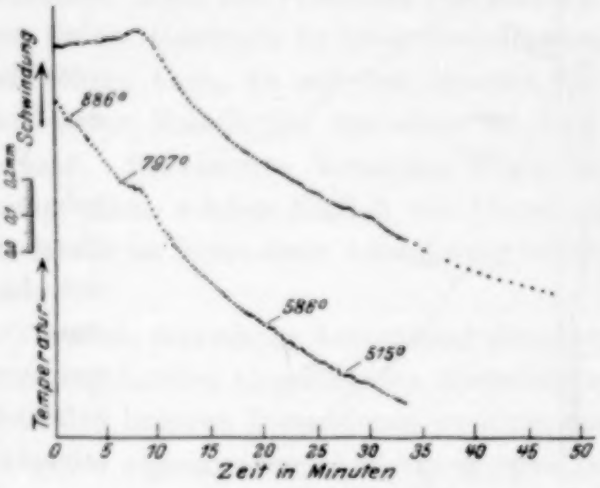


Fig. 4.
Schwindungskurve (oben) und Abkühlungskurve einer Cu-Sn-Legierung mit 20 % Sn.

Graues Gußeisen.

Das untersuchte Gußeisen hatte ursprünglich folgende Zusammensetzung:

3,32 % C, 2,72 % Graphit, 2,76 % Si, 0,56 % Mn, 0,126 % S, 0,49 % P.

Da der Versuch in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde, trat eine geringe Entkohlung um 0,3 bis 0,4 % ein.

Ein Beispiel für die erhaltenen Kurven ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Erstarrung geht entsprechend dem Zustandsdiagramm von 1185° bis 1116° vor sich. Bei 939° liegt ein Effekt, der kaum anders als mit dem Phosphideutektikum zu deuten ist, 751° ist der Perlitpunkt. Im Anfang ist eine sehr starke Ausdehnung zu beobachten, dann setzt etwas später

als der zweite thermische Effekt die Schwindung ein, welche bei den weiteren thermischen Effekten deutlich beeinflußt wird.

Die Gesamtschwindung wurde zu **1,20**, **1,25**, **1,31** % ermittelt, die Ausdehnung zu **0,39**, **0,37**, **0,33** %. Die Gesamtschwindung stimmt mit den von Wüst und Schitzkowski, Bauer[1] sowie Bardenheuer und Ebbefeld[2] ermittelten Werten genügend überein, die Ausdehnungszahlen sind erheblich größer als die bei irgend einem Eisen früher beobachteten. Noch größer sind nach unseren Dichtemessungen fruher bei der Erwärmung erhaltene entsprechende Kontraktionszahlen; wie früher schon bemerkt, sind nur die Endpunkte des Schwindungsvorganges in einer ja aber gar nicht einmal notwendigen quantitativen Übereinstimmung mit den Dichtemessungen.

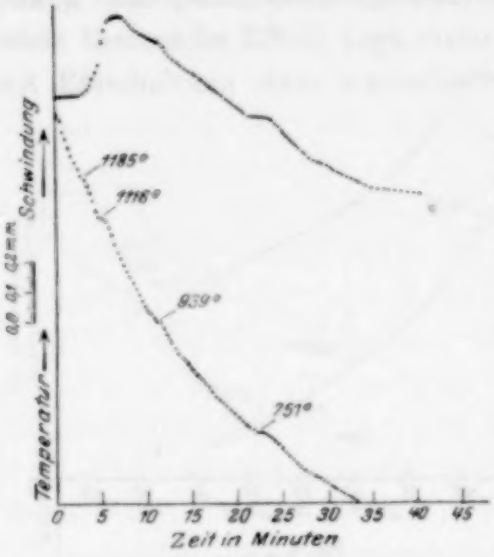


Fig. 5.
Schwindungskurve (oben) und Abkühlungskurve von Gußeisen.

Wenn man das allgemeine Ergebnis der Untersuchungen der Legierungen zusammenfaßt, so ergibt sich folgendes: Alle im festen Zustand vorkommende Phasenänderungen spiegeln sich in den erhaltenen Schwindungskurven wieder. Es gibt tatsächlich mit dem Material selbst zusammenhängende Ausdehnungen bei Beginn der Erstarrung, diese sind zum Teil größer befunden, als die technischen Schwindungsmesser sie ermittelt haben. Die Gesamtschwindungen stehen, wo dies erwartet werden kann — also nicht bei Gußeisen —, in guter Übereinstimmung mit unsereren früheren Dichtemessungen, sie liegen im allgemeinen an der oberen Grenze der technischen Zahlen.

Diskussion der Ergebnisse.

I. Schwindungszahl. Überlegen wir nun zunächst ganz allgemein, welche Umstände bei technischen Schwindungsmessungen dahin wirken können, daß die dem Ausdehnungskoeffizienten entsprechende rein thermische Schrumpfung modifiziert wird. Wir wollen uns dabei im wesentlichen auf die Schwindungszahl beschränken, und zwar wollen wir —

[1] Stahl u. Eisen 1923, S. 1239.
[2] Diss. Ebbefeld, Aachen 1925.

wenn überhaupt allgemein eine Beeinflußung derselben durch irgend einen Faktor diskutierbar erscheint — danach fragen, wie bei einem einfachen Vergleich der Dimensionen eines vollgegossenen Volumens und des schließlich erhaltenen Metallstückes die ideale Schwindungszahl modifiziert werden kann. Zunächst seien nur die Faktoren behandelt, die gleichmäßig bei reinen Metallen und Legierungen in Frage kommen können.

1. Unter allen Umständen ist an die eventuell mögliche Einwirkung sich entwickelnder Gase auf den Schwindungsvorgang zu denken, wofür Bardenheuer und Ebbefeld interessante Beiträge liefern. Allerdings ist hier noch beinahe alles aufzuklären. Nach den Versuchen von Masing[1] kann es zweifelhaft erscheinen, ob ein Gasdruck zu einer Beeinflussung des bereits erstarrten Materials führen kann, da mit dem leichten Entweichen von Gas aus einer erstarrten Metallhülle, besonders bei hoher Temperatur gerechnet werden muß. Bei unseren Versuchen haben wir bis jetzt nirgendwo Veranlassung, einen solchen Einfluß von Gasen anzunehmen, dieser Einfluß würde immer im Sinne einer Ausdehnung wirken und die Schwindung verkleinern.

2. Die Beeinflussung der Form als thermische Ausdehnung derselben führt dazu, daß das Maß eines eingeformten Gegenstandes überschritten wird, d. h. der Differenzbetrag in den linearen Dimensionen zu klein ausfällt. Der umgekehrte Effekt würde erzielt, wenn etwa ein engeres Zusammenfritten des Sandes in Sandformen durch die Hitze des eingegossenen Metalls bewirkt wird. Die letztere Einwirkung auf den Schwindungsvorgang scheint aber noch nicht beobachtet zu sein. Wenn Schwindungen mit dem Keepschen Schwindungsjoch bestimmt werden, ist übrigens wegen stärkerer Erwärmung der Stirnseiten des Joches auch an eine scheinbare Vergrößerung der Schwindung zu denken.

3. Die Temperaturunterschiede im gegossenen Stück können dazu führen, daß die äußeren Schichten durch den noch heißen Kern unter plastischer Deformation aufgeweitet werden. Je nach der Form des Stückes ist der Einfluß nach verschiedenen Richtungen verschieden. Im allgemeinen wird eine Verringerung des Schwindungswertes erzielt werden.

4. Die äußeren Schichten schnell in eine Form gegossener Metalle werden — eventuell schon im flüssigen Zustand — zu tieferen Temperaturen abgekühlt und von der heißeren Masse wieder erwärmt. Es folgt daraus eine Verkleinerung der Schwindungszahl.

---

[1] Masing u. Dahl, ZS. f. anorgan. Chem. **154**, 189, 1926.

5. Im Falle, daß ein Metall im flüssigen Zustand ein kleineres Volumen hat als im festen und sich zunächst eine allseitig geschlossene Haut bildet, kann das sich innen ausdehnende erstarrende Metall ebenfalls zu plastischen Deformationen und Verkleinerungen des Schwindungswertes führen[1].

6. Bei nicht regulären Kristallarten kann verschiedene Orientierung bei gerichteter Kristallisation zu verschiedenen Schwindungswerten führen. Bei Zn (ähnlich bei Cd) stehen bei 60° z. B. die Ausdehnungskoeffizienten $\parallel$ und $\perp$ zur Hauptachse im Verhältnis $4{,}6 : 1$[2], bei Sn differieren die Werte um 50%.

7. Es sei auf den Zusammenhang mit einer Erscheinung hingewiesen, auf die zuerst Desch[3] aufmerksam gemacht hat, nämlich auf die sogenannte Kristallisationskraft. Man kann es als sicher bezeichnen, daß Kristalle unter Umständen bei ihrem Wachstum nach außen einen Druck auszuüben vermögen; das Volumen und damit die Schwindung eines erstarrenden Körpers braucht also unter bestimmten Bedingungen nicht durch die Gestalt des (bis zu einem gewissen Grade nachgiebigen) Gefäßes gegeben zu sein, nämlich dann, wenn gerichtetes Kristallwachstum stattfindet und das Phänomen des Kristalldruckes auftritt. Leider ist sonst die Natur des letzteren wohl noch nicht so geklärt, daß man die weiteren Bedingungen seiner Wirksamkeit genau übersehen könnte. Wahrscheinlich hängt das Phänomen stark mit den in Frage kommenden Oberflächenspannungen zusammen[4], bei Metallen ist deshalb wegen der hohen Oberflächenspannungen sein Auftreten unwahrscheinlich.

Falls die genannten Faktoren bei einem Schwindungsvorgang wirksam sind, ist auch leicht ein Einfluß der Geschwindigkeit der Abkühlung (Probendurchmesser) zu verstehen, der ja zu den wichtigsten Feststellungen der technischen Schwindungsversuche gehört und der bei einer rein thermischen Schrumpfung im allgemeinen schwer verständlich wäre.

Bei Metallen, die eine Umwandlung durchmachen, und bei Legierungen ist noch mit weiteren Umständen im selben Sinne zu rechnen.

---

[1] Es ist dies der einzige Spezialfall, wo die Volumengestaltung im flüssigen Zustand von Einfluß auf das Volumen im festen Zustand sein kann. Wenn wir sonst von Schwindung im heterogenen Gebiet flüssig-fest sprechen, verstehen wir darunter selbstverständlich immer nur die Schwindung der erstarrten Anteile für sich.

[2] Grüneisen und Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 250, 1924; Bridgman, ZS. f. Metallkde. **18**, 90, 1926.

[3] Siehe Diskussion zur Arbeit von Turner und Murray.

[4] Correns, Sitzber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926. Phys.-math. Kl. 81.

8. Phasenänderungen können in ihrem zeitlichen und räumlichen Verlauf durch die äußeren Bedingungen, vor allen Dingen die Geschwindigkeit der Abkühlung, gestört werden.

9. Bei Entstehung von Mischkristallen können die Diffusionsvorgänge Modifizierungen hervorrufen, Seigerungen können den Gleichgewichtszustand stören[1].

Bei diesen Einflüssen ist der Sinn der Änderung gegenüber der rein thermischen Volumengestaltung nicht festzulegen, wie bei der ersten Gruppe von Einflüssen. Derselbe hängt vom Vorzeichen der den Phasenänderungen entsprechenden Volumenänderungen ab.

Bei Verwendung von Schwindungsmessern ist weiterhin darauf hinzuweisen, daß Schwindungen bei Temperaturunterschieden zu klein gefunden werden, da die Apparate erst anfangen zu funktionieren, wenn der eingeformte Stab im ganzen Zusammenhang gewonnen hat.

Wenn wir mit diesen allgemeinen Überlegungen unsere Erfahrungen zunächst an einfachen Metallen vergleichen, so finden wir eine ganz gute Bestätigung des Gesagten. Wir fanden bei unserer gegen die hier in Frage kommenden Einflüsse weitgehend unempfindlichen Anordnung, die möglichst exakt die für das Material bezeichnende Längenänderung ermitteln sollte bei Kupfer, Aluminium, Blei recht gute Übereinstimmung mit den thermischen Ausdehnungszahlen und fanden die technischen Schwindungszahlen gleich oder kleiner, wie dies nach den Punkten 1 bis 3 erwartet werden kann. Zink und Zinn bilden von diesem Verhalten eine Ausnahme, was sich mit Punkt 6 verträgt. Zinn hat außerdem eine Umwandlung, die hier in Frage kommt.

Messing und Bronze verhalten sich, was den Vergleich zwischen rein thermischer und technischer Schwindung anlangt, wie reine Metalle und in der Tat ist auch hier entsprechend den Punkten 6 und 7 kein so erheblicher schwindungsvergrößernder Einfluß anzunehmen, daß bei den Schwankungen der technischen Schwindungswerte auf ein Ansteigen über den nach der rein thermischen Schrumpfung zu erwartenden Wert zu rechnen wäre. Beim Gußeisen ist der Carbidzerfall mit seinen großen Volumenänderungen und seiner starken Abhängigkeit von der Geschwindigkeit dem gegenüber den Einflüssen der Punkte 1 bis 4 zum mindesten ebenbürtig, so daß man hier über die möglichen Abweichungen kaum etwas aussagen kann.

---

[1] Vgl. hier Wüst und Schitzkowski (l. c.) und Masing, ZS. f. Metallkde. **17**, 251, 1925.

II. Anfängliche Ausdehnung. Unter den vorhin aufgeführten Punkten sind 1, 2, 4 und 5 geeignet, in Schwindungsmessern erhaltene Ausdehnungen zu deuten, und zwar als nicht charakteristisch für das feste Metall [1], während 8 und 9 Fälle angeben, wo eine dem Material tatsächlich im festen Zustand zugehörige Ausdehnung vorhanden sein kann. Bei unserer Anordnung sollten, wenn man von dem noch recht ungeklärten Fall 1 absieht, nur bei Legierungen oder Metallen mit Umwandlungen Ausdehnungen gefunden werden und dies ist auch der Fall. Welcher der genannten Faktoren für die Ausdehnung maßgebend ist, vermögen wir noch nicht zu entscheiden. Aufmerksam gemacht werden möge auf die größer als bei technischen Schwindungsmessungen gefundene Ausdehnung des Gußeisens, diese hat außer in der recht langsamen Abkühlung vor allem wohl auch in dem Fehlen größerer Temperaturunterschiede ihren Grund, die sonst den Effekt verdecken.

Zusammenfassung. In einer neuen Anordnung, bei der die Längenänderung aus dem Schmelzfluß erstarrter Metalle und Legierungen möglichst unbeeinflußt von Gefäßwänden und bei möglichst gleichmäßiger Temperatur gemessen werden kann, wird festgestellt, daß die so ermittelten Schwindungswerte regulärer, reiner Metalle sich den aus den Ausdehnungskoeffizienten errechneten Werten nähern, während die technischen Schwindungswerte gleich oder kleiner sind. Ausdehnungen beim Beginn der Erstarrung waren hier nicht festzustellen, wohl aber bei Bronze und Gußeisen. Hier lassen sich auch im festen Metall verlaufende Vorgänge angeben, die für die Ausdehnungen verantwortlich sind, wie denn auch bei tieferen Temperaturen verlaufende Unstetigkeiten eindeutig mit dem Zustandsdiagramm zusammenhängen.

Die angestellten Überlegungen weisen eine große Mannigfaltigkeit von Einflüssen auf die Volumengestaltung fester Körper nach.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallographie, Materialprüfung und Metallkunde.

[1] Vgl. hier Turner, Journ. inst. of met. **2**, 29, 1921.

Eichinvariante Gravitationsgleichungen.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 2. Oktober 1927.)

Es werden die Feldgleichungen aufgestellt, die sich ergeben, wenn man in das Hamiltonsche Wirkungsintegral die Riemannsche skalare Krümmung oder die Quadratwurzel aus der Determinante des zugehörigen Tensors oder aber deren eichinvariante Erweiterungen einführt. Die erhaltenen Gleichungen lassen sich sämtlich auf die Form $K_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu}$ zurückführen.

Einleitung. Obwohl die Erklärung der reinen Gravitationserscheinungen durch die Weltgeometrie zu einem befriedigenden Abschluß geführt hat, kann man sich doch mit diesem Ergebnis nicht ganz zufrieden geben, solange es nicht gelingt, auch den Elektromagnetismus in diese Erklärung einzubeziehen. Die dahin zielenden zahlreichen Versuche sind bis jetzt nicht restlos gelungen. Das kann einerseits daran liegen, daß man nicht verstanden hat, die rechte Verbindung zwischen den elektromagnetischen und gravitationellen Fundamentalgrößen herzustellen, oder aber, daß die reinen Gravitationsgleichungen doch nicht die endgültige Gestalt haben, obwohl sie zur Erklärung der Erscheinungen auf ihrem eigenen Gebiet völlig ausreichen. Sollten sie also durch andere ersetzt werden, so müssen diese neuen Gleichungen auf dem Gebiet der reinen Gravitation dasselbe leisten wie die alten, d. h. auf irgend eine Weise wieder zu dem bekannten Ergebnis

$$K_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu}$$

führen. (Der sogenannte Materietensor darf in diesen Gleichungen nicht enthalten sein, da seine Hinzunahme schon elektromagnetische Größen einführt.)

Um zu Feldgleichungen zu gelangen, die den Anforderungen der Weltgeometrie genügen, muß man von dem Hamiltonschen Wirkungsintegral

$$J = \int_1 \cdots \int_n W \sqrt{g}\, dx^1 \cdots dx^n \tag{1}$$

ausgehen, in dem g wie üblich die Determinante aus dem Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ bedeutet und die „Weltfunktion“ W invariant gegenüber Änderungen des Koordinatensystems ist. Setzt man sie gleich der skalaren Riemannschen Krümmung K, so erhält man die Feldgleichungen

$$K_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} K. \tag{2}$$

die für die Ausdehnungszahl $n = 2$ selbstverständlich sind, für ein anderes n aber notwendig auf $K = 0$ führen, wenn man nicht eben doch den Materietensor einführen will, was durch Hinzufügung einer neuen Invarianten in der Weltfunktion geschehen kann. Will man das vermeiden, und das müßte eigentlich eine reine Gravitationstheorie tun, so bietet sich der Ausweg, nicht K selbst, sondern eine Funktion von K gleich W zu setzen. Diese Aufgabe habe ich mehrfach, so noch in meiner letzten Arbeit[1], untersucht. Sie führt zu den Gleichungen

$$K_{\mu\nu}\frac{dW}{dK} = g_{\mu\nu}\left(\frac{1}{2}W + \text{Div Grad}\,\frac{dW}{dK}\right) + \left(\frac{dW}{dK}\right)_{\mu\nu}^{*}. \tag{3}$$

Setzt man hierin nachträglich, d. h. nach Ausführung der Differentiation, $\frac{dW}{dK}$ gleich einer Konstanten k, so ergibt sich einfach

$$K_{\mu\nu} = \frac{W}{2k}g_{\mu\nu}. \tag{4}$$

Das führt für den Ansatz $W = K^{\frac{n}{2}}$, $\frac{dW}{dK} = \frac{n}{2}K^{\frac{n}{2}-1} = k$, auf

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{n}Kg_{\mu\nu}. \tag{5}$$

In diesen Gleichungen braucht K nicht mehr gleich 0, sondern nur noch konstant zu sein. Diese Eigenschaft aber ergibt sich aus der Tatsache, daß die kovariante Ableitung von $K^{\mu\nu} - \frac{1}{2}g^{\mu\nu}K$ nach dem Zeiger μ verschwinden muß, wie das bei allen Funktionen der Fall ist, die durch Hamiltonsche Ableitung aus irgend einer Weltfunktion W nach der Variationsindependenten $g_{\mu\nu}$ erhalten werden, wenn nur keine anderen Independenten da sind[2].

Der Vorzug, den die Gleichungen (5) vor denen in (2) besitzen, besteht also darin, daß sie „skalarfrei“ sind, d. h. bei der Verjüngung mit $g^{\mu\nu}$ eine Identität liefern, während diese in (2) eben zu $K = \frac{n}{2}K$ führt, was außer für $n = 2$ das Verschwinden von K zur Folge haben würde.

Solche skalarfreien Feldgleichungen erhält man aber ohne weiteres, wenn man nach Weyls Vorbild das Wirkungsintegral in (1) eichinvariant

[1] E. Reichenbächer, Die Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation, ZS. f. Phys. **44**, 517, 1927.

[*] A. a. O. S. 519, Gleichung (3). Die Einklammerung mit angehängten Zeigern soll die kovariante Differentiation bedeuten: bei der Differentiation eines Skalars ist die Reihenfolge zweier kovarianter Differentiationen gleichgültig.

[2] Vgl. z. B. A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung (deutsche Übersetzung). Berlin, Julius Springer, 1925. In § 61, S. 208–210.

macht, d. h. die Funktion W so wählt, daß das Produkt $\mathfrak{W} = W\sqrt{g}$ sich nicht ändert, wenn man den Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ mit dem Eichskalar α multipliziert. Das läßt sich leicht beweisen und ist von dem weiteren Weylschen Gedanken der Nichtintegrabilität der Streckenübertragung, die uns hier nichts angeht, völlig unabhängig. Durch partielle Integration wird bekanntermaßen

$$\delta J = \int \delta \mathfrak{W}\, dx = \int \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{\mu\nu}} \delta g_{\mu\nu}\, dx = \int \mathfrak{P}^{\mu\nu}\, \delta g_{\mu\nu}\, dx.$$

Nun werde $g_{\mu\nu}$ durch $g_{\mu\nu}\alpha$ ersetzt, wodurch $\mathfrak{W}$ unberührt bleibt, aber $\mathfrak{P}^{\mu\nu}$ in $\Pi^{\mu\nu}$ übergehen möge. Dann ist

$$\delta J = \int \delta \mathfrak{W}\, dx = \int \Pi^{\mu\nu}\, \alpha\, (\delta g_{\mu\nu} + g_{\mu\nu} \delta \lg \alpha)\, dx.$$

Durch Vergleichung der beiden Werte von δJ erhält man sofort

$$\Pi^{\mu\nu} \equiv \mathfrak{P}^{\mu\nu} . \alpha^{-1}, \tag{6}$$

$$g_{\mu\nu} \Pi^{\mu\nu} = g_{\mu\nu} \mathfrak{P}^{\mu\nu} \alpha^{-1} = g_{\mu\nu} P^{\mu\nu} \sqrt{g} \,.\, \alpha^{-1} = P \sqrt{g}\, \alpha^{-1} \equiv 0. \tag{7}$$

Es ist also $\mathfrak{P}^{\mu\nu}$ eine Tensordichte vom Eichgewicht -1, deren zugehöriger Skalar P identisch verschwinden muß.

Damit wäre also ein Weg gefunden, zu skalarfreien Feldgleichungen zu gelangen, wenn nicht die Bildung eichinvarianter Wirkungsgrößen auf scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen würde für den Fall daß man sich auf reine Gravitationsgrößen, d. h. mathematisch auf den einzigen Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$, beschränken will. Der Riemannsche Krümmungstensor K, der doch eine Rolle in der Gravitation spielen muß, ist weder eichinvariant, noch hat er irgend ein Eichgewicht, sondern ändert sich recht unregelmäßig aus $K_{\mu\nu}$ in[1]

$$K'_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + \frac{n-2}{2} (\lg \alpha)_{\mu\nu} + \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg \alpha$$

$$- \frac{n-2}{4} [(\lg \alpha)_\mu (\lg \alpha)_\nu - g_{\mu\nu} g^{\varkappa\lambda} (\lg \alpha)_\varkappa (\lg \alpha)_\lambda]. \tag{8}$$

Will man ihn eichinvariant machen, so hat man ihn zu erweitern zu[2]

$$R_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{n-2}{2} (\lg A)_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg A$$

$$- \frac{n-2}{4} [(\lg A)_\mu (\lg A)_\nu - g_{\mu\nu} g^{\varkappa\lambda} (\lg A)_\varkappa (\lg A)_\lambda]. \tag{9}$$

---

[1] E. Reichenbächer, Eine neue Erklärung des Elektromagnetismus, ZS. f. Phys. **13**, 221, 1923, auf S. 230 oben.

[2] E. Reichenbächer, Das komplexe Linienelement, ZS. f. Phys. **38**, 329, 1926, Gleichung (3) auf S. 331.

In dieser Gleichung muß der Skalar A sich parallel mit $g_{\mu\nu}$ ändern, indem sich beide gleichzeitig mit dem Eichskalar α multiplizieren. Ein solcher Skalar A ist an sich unbekannt, wenn man auf elektromagnetische Größen, also auf einen zweiten Fundamentaltensor $\varphi_{\varkappa\lambda}$, verzichtet.

Der neue Gedanke, den ich in dieser Arbeit verfolgen will, ist nun der, daß ich diesen Skalar A durch eine Differentialgleichung einführen und damit nur auf den Tensor $g_{\mu\nu}$ begründen will, und zwar will ich zwei Wege benutzen. Entweder setze ich ihn gleich dem reziproken Wert des zu $R_{\mu\nu}$ gehörigen Skalars $R = g^{\mu\nu} R_{\mu\nu}$ oder gleich der $(-n)$-ten Wurzel aus der durch g geteilten Determinante der $R_{\mu\nu}$. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß dies die einzigen in Betracht kommenden Skalare sind; ist doch z. B. $(R^{\mu\nu} R_{\mu\nu})^{-1/2}$ gleich ein weiterer; aber ich habe die Empfindung, als ob der eichinvariant gemachte Krümmungstensor R und die Determinante $|R_{\mu\nu}|$, deren Quadratwurzel von Eddington als verallgemeinertes Volumen bezeichnet worden ist, die wichtigste Rolle für die Gravitation spielen. Zudem sieht man an dem ersten Beispiel, wie auch in anderen Fällen verfahren werden müßte, während für das verallgemeinerte Volumen ein besonderes Verfahren Platz greifen kann.

I. Hauptteil. Die eichinvariante Erweiterung R des Riemannschen Krümmungsskalars K. Ist im Integranden $\mathfrak{W}$ des Hamiltonschen Integrals $J = \int W \sqrt{g}\, dx$ eine Funktion U und ihre Ableitungen enthalten, die durch eine Differentialgleichung $F(U) = 0$ gegeben ist, so gilt zunächst

$$\frac{\partial F}{\partial U}\delta U + \frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\frac{\partial \delta U}{\partial x^\varkappa} + \frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\frac{\partial^2 \delta U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda} + \cdots + \sum \frac{\partial F}{\partial B}\delta B = 0, \quad (10)$$

worin B irgend ein Argument oder seine Ableitung bezeichnet, nach dem zu variieren ist, z. B. $g_{\varrho\sigma}$; also ist auch

$$\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial U}\delta U + \frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\frac{\partial \delta U}{\partial x^\varkappa} + \frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\frac{\partial^2 \delta U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda} + \cdots + \sum \frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial B}\delta B = 0, \quad (11)$$

worin V eine beliebige Funktion von U ist.

Das Integral

$$\int \left[\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial U}\delta U + \frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\frac{\partial \delta U}{\partial x^\varkappa} + \frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\frac{\partial^2 \delta U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda} \cdots \right] dx$$

ist dann, abgesehen von Integralen über die Oberfläche, die verschwinden, wenn dort δU mit all seinen Ableitungen 0 ist, gleich

$$\int\left[\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial U}-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial\frac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\right)+\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}\left(\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial\frac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)-\cdots\right]\delta U\,dx.$$

Nun werde dieser Integrand (ohne δU)

$$\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial U}-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial\frac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\right)+\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}\left(\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial\frac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa\partial x^\lambda}}\right)\cdots=\frac{\partial W}{\partial U}\sqrt{g}\quad(12)$$

gesetzt. Dann ist

$$\int\frac{\partial W}{\partial U}\sqrt{g}\,\delta U\,dx=-\int\sum\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial B}\delta B\,dx$$

nach Gleichung (11).

Daraus ergibt sich insgesamt, wenn die b ähnlich wie die B Variationsargumente, die in W enthalten sind, bedeuten:

$$\delta J=\int\delta W\sqrt{g}\,dx=\int\left(\frac{\partial W}{\partial U}\sqrt{g}\,\delta U+\sum\frac{\partial W}{\partial b}\sqrt{g}\delta b+W\delta\sqrt{g}\right)dx$$

$$=\int\left(\sum\frac{\partial W}{\partial b}\sqrt{g}\delta b-\sum\frac{dV}{dU}\frac{\partial F}{\partial B}\delta B+W\delta\sqrt{g}\right)dx.\quad(13)$$

Die Hamiltonschen Ableitungen nach den bekannten Argumenten b, B und den in $\sqrt{g}$ enthaltenen $g_{\varrho\sigma}$ oder $g^{\varrho\sigma}$ können in der üblichen Weise gebildet werden. Enthält W neben U auch noch dessen Ableitungen, so sind diese durch partielle Integration von δJ erst herauszubringen, also in Gleichung (12), aus der $\frac{dV}{dU}$ zu bestimmen ist, statt $\frac{\partial W}{\partial U}\sqrt{g}$ zu setzen:

$$\frac{\partial W}{\partial U}\sqrt{g}-\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial W}{\partial\frac{\partial U}{\partial x^\varkappa}}\sqrt{g}\right)+\cdots$$

Entsprechend ist der Fall zu behandeln, wenn mehrere Argumente U auftreten, deren jedes durch eine Differentialgleichung $F(U)=0$ gegeben ist.

Nun sei in der Gleichung[1], die die Riemannsche Krümmung K eichinvariant zu R erweitert,

$$R=K-\frac{n-1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^\lambda}g^{\varkappa\lambda}\sqrt{g}\frac{\partial\lg A}{\partial x^\varkappa}$$

$$+\frac{(n-1)(n-2)}{4}g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\lg A}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\lg A}{\partial x^\lambda},\quad(14)$$

[1] Vgl. E. Reichenbächer, Das komplexe Linienelement, ZS. f. Phys. **38**, 329, 1926, Gleichung (4) auf S. 331.

der Skalar $A = e^{-U}$ gesetzt, wobei U irgend eine Funktion von R ist, also auch R nur von U abhängig. Die U definierende Differentialgleichung ergibt sich dann aus Gleichung (14), die noch mit $\sqrt{g}$ multipliziert werden kann, zu

$$F(U) \equiv R(U)\sqrt{g} - K\sqrt{g} - (n-1)\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial U}{\partial x^\varkappa} - \frac{(n-1)(n-2)}{4}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial U}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial U}{\partial x^\lambda} = 0. \tag{15}$$

Dann ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial U} &= \frac{dR}{dU}\sqrt{g}, \\ \frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial U}{\partial x^\varkappa}} &= -(n-1)\left[\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda} + \frac{n-2}{2}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial U}{\partial x^\lambda}\right], \\ \frac{\partial F}{\partial \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}} &= -(n-1)\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Also erhält man für $\frac{dV}{dU}$ die Differentialgleichung [s. Gleichung (11)]:

$$\frac{dV}{dU}\frac{dR}{dU}\sqrt{g} + (n-1)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{dV}{dU}\left(\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda} + \frac{n-2}{2}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial U}{\partial x^\lambda}\right)\right] - (n-1)\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\left[\frac{dV}{dU}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\right] = \frac{dW}{dU}\sqrt{g}. \tag{17}$$

Diese Gleichung wird umgebildet zu:

$$\frac{dV}{dU}\frac{dR}{dU}\sqrt{g} - (n-1)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\sqrt{g}\,g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\frac{dV}{dU} - \frac{n-2}{2}\frac{dV}{dU}\frac{\partial U}{\partial x^\lambda}\right) = \frac{dW}{dU}\sqrt{g}$$

oder

$$\frac{dV}{dU}\frac{dR}{dU} - (n-1)\,\mathrm{Div\,Grad}\left[\frac{dV}{dU} - \frac{n-2}{2}V\right] = \frac{dW}{dU}, \tag{18}$$

falls V, wie vorgesehen, nur von U abhängt, weil dann $\frac{dV}{dU}\frac{\partial U}{\partial x^\lambda} = \frac{\partial V}{\partial x^\lambda}$ ist. Diese Differentialgleichung (18) kann gelöst werden, wenn man

$$V = e^{\frac{n-2}{2}U} \tag{19}$$

setzt, da dann $\frac{dV}{dU} - \frac{n-2}{2}V$ verschwindet. Dann ergibt sich W aus der Gleichung

$$\frac{dW}{dU} = \frac{n-2}{2}e^{\frac{n-2}{2}U}\frac{dR}{dU}. \tag{20}$$

Der umgekehrte Weg, V bei gegebenem W zu bestimmen, ist natürlich weit schwieriger; wir können aber von ihm hier absehen. Nun war der

Skalar A in Gleichung (14) vom Eichgewicht $+1$, R hat das Gewicht -1; es liegt also nahe, $R = A^{-1} = e^U$ zu setzen. Dann ergibt Gleichung (20):

$$\frac{dW}{dU} = \frac{n-2}{2} e^{\frac{n}{2}U},$$

$$W = \frac{n-2}{n} e^{\frac{n}{2}U} = \frac{n-2}{n} R^{\frac{n}{2}}. \tag{21}$$

Folglich wird der Integrand $\mathfrak{W} = W\sqrt{g}$ von J eichinvariant. Also nach Gleichung (13):

$$\begin{aligned}\delta \int R^{\frac{n}{2}} \sqrt{g}\, dx = &\int R^{\frac{n}{2}} \delta \sqrt{g}\, dx - \frac{n}{2} \sum \int e^{\frac{n-2}{2}U} \Big[e^U \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial B} \delta B - \frac{\partial K \sqrt{g}}{\partial B} \delta B \\ &- (n-1) \frac{\partial}{\partial B} \Big(\frac{\partial}{\partial x^\lambda} \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial U}{\partial x^\varkappa} \Big) \delta B \\ &- \frac{(n-1)(n-2)}{4} \frac{\partial}{\partial B} \Big(\sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial U}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial U}{\partial x^\lambda} \Big) \delta B \Big] dx. \end{aligned} \tag{22}$$

Diese Gleichung ist mit $\frac{n}{n-2}$ multipliziert; die Größen b treten nicht auf, weil W nur von U abhängt, als B kommen nur die $g^{\varrho\sigma}$ (oder $g_{\varrho\sigma}$) in Frage. Man hat also die Hamiltonschen Ableitungen nach diesen Größen zu bilden. Dabei ist auf der rechten Seite U oder $\lg R$ von $g^{\varrho\sigma}$ als unabhängig zu behandeln, da die Abhängigkeit schon durch Gleichung (10) vorweggenommen ist.

Für die Hamiltonsche Ableitung bediene ich mich des von Eddington[1] gebrauchten Zeichens $\mathfrak{h}$. Sie ist gegeben durch

$$\frac{\mathfrak{h}\mathfrak{W}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \frac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}} \cdots \tag{23}$$

Damit erhält man aus Gleichung (22), da $e^U = R$ ist:

$$\begin{aligned}\frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n}{2}} \sqrt{g}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} = &R^{\frac{n}{2}} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{g}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} - \frac{n}{2} R^{\frac{n}{2}} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{g}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} + \frac{n}{2} \frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n}{2}} K \sqrt{g}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} \\ &+ \frac{n(n-1)}{2} \frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n-2}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial \lg R}{\partial x^\varkappa}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} \\ &+ \frac{n(n-1)(n-2)}{8} \frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n-2}{2}} \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial \lg R}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial \lg R}{\partial x^\lambda}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}}. \end{aligned}$$

[1] A. a. O. S. 207.

Nach erheblichen Umformungen, bei denen ich mich hauptsächlich auf die in den S. 234 und 235 meiner oben angeführten Arbeit „Eine neue Erklärung des Elektromagnetismus“ enthaltenen Formeln gestützt habe, erhält man das einfache Ergebnis:

$$\frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n}{2}} \sqrt{g}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} = \tfrac{1}{2} R^{\frac{n-2}{2}} \sqrt{g}\,(n R_{\varrho\sigma} - R g_{\varrho\sigma}) = 0, \tag{24}$$

und hieraus, da $\delta g^{\varrho\sigma} = -g^{\varrho\mu} g^{\nu\sigma} \delta g_{\mu\nu}$ ist:

$$\frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n}{2}} \sqrt{g}}{\mathfrak{h} g_{\mu\nu}} = \tfrac{1}{2} R^{\frac{n-2}{2}} \sqrt{g}\,(R g^{\mu\nu} - n R^{\mu\nu}) = 0. \tag{25}$$

Man erkennt sofort die Ähnlichkeit mit den Gleichungen (5); in der Tat gehen die Gleichungen (24) in diese über, wenn man R konstant annimmt. Die einzige Abweichung ist die, daß zu dieser Annahme kein Zwang mehr vorliegt, wie es bei der Krümmung K in Gleichung (5) der Fall war; denn eine Gleichung $(R^{\mu\nu} - \frac{1}{2} g^{\mu\nu} R)_\mu \equiv 0$ gibt es nicht. Sie ist vielmehr durch die aus Gleichung (25) folgende zu ersetzen:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\mathfrak{h} R^{\frac{n}{2}} \sqrt{g}}{\mathfrak{h} g_{\mu\nu}}\right)_\mu \equiv \left(\tfrac{1}{2} R^{\frac{n-2}{2}} [R g^{\mu\nu} - n R^{\mu\nu}]\right)_\mu \equiv 0. \tag{26}$$

Weil ich oben die Herleitung der Gleichungen (24) und (25) nur kurz angedeutet habe, will ich jetzt einen ausführlichen Beweis für die Gleichung (26) bringen, der zugleich als Bestätigung für die Richtigkeit der Gleichungen (24) und (25) gelten möge. Es ist

$$\left(\frac{1}{2} R^{\frac{n-2}{2}} [R g^{\mu\nu} - n R^{\mu\nu}]\right)_\mu = \frac{1}{2\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\mu} \sqrt{g}\, R^{\frac{n-2}{2}} [R g^{\mu\nu} - n R^{\mu\nu}]$$

$$+ \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \mu\varkappa \\ \nu \end{matrix} \right\} R^{\frac{n-2}{2}} (R g^{\mu\varkappa} - n R^{\mu\varkappa}) = \frac{1}{2} g^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} R^{\frac{n}{2}} - \frac{1}{2} n (R^{\frac{n-2}{2}} R^{\mu\nu})_\mu,$$

da $(g^{\mu\nu})_\mu$ verschwindet,

$$= \frac{1}{2} g^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} R^{\frac{n}{2}} - \frac{1}{2} n \Big[R^{\frac{n-2}{2}} \Big(K^{\mu\nu} + \frac{n-2}{2} g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} (\lg R)_{\varrho\sigma}$$

$$+ \frac{1}{2} g^{\mu\nu} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg R - \frac{n-2}{4} \Big\{ g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} (\lg R)_\varrho (\lg R)_\sigma$$

$$- g^{\mu\nu} g^{\varrho\sigma} (\lg R)_\varrho (\lg R)_\sigma \Big\} \Big) \Big]_\mu^*.$$

---

* Vgl. das komplexe Linienelement, Gleichung (3) auf S. 331.

Nun ist

$$[R^{\frac{n-2}{2}} K^{\mu\nu}]_\mu = K^{\mu\nu}\frac{\partial R^{\frac{n-2}{2}}}{\partial x^\mu} + R^{\frac{n-2}{2}}(K^{\mu\nu})_\mu = K^{\mu\nu}\frac{\partial R^{\frac{n-2}{2}}}{\partial x^\mu} + \frac{1}{2} g^{\mu\nu} R^{\frac{n-2}{2}}\frac{\partial K}{\partial x^\mu},$$

weil bekanntlich

$$(K^{\mu\nu})_\mu = \frac{1}{2}(g^{\mu\nu} K)_\mu = \frac{1}{2} g^{\mu\nu}\frac{\partial K}{\partial x^\mu}$$

ist. Somit wird

$$\left[\frac{1}{2} R^{\frac{n-2}{2}}(R g^{\mu\nu} - n R^{\mu\nu})\right]_\mu = \frac{1}{2} g^{\mu\nu}\frac{\partial R^{\frac{n}{2}}}{\partial x^\mu} - \frac{n}{2} K^{\mu\nu}\frac{\partial R^{\frac{n-2}{2}}}{\partial x^\mu} - \frac{n}{4} g^{\mu\nu} R^{\frac{n-2}{2}}\frac{\partial K}{\partial x^\mu}$$

$$- \frac{n(n-2)}{4} g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu}[R^{\frac{n-2}{2}}(\lg R)_{\varrho\sigma}]_\mu - \frac{n}{4} g^{\mu\nu}\frac{\partial}{\partial x^\mu}(R^{\frac{n-2}{2}}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R)$$

$$+ \frac{n(n-2)}{8}(g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} - g^{\varrho\sigma} g^{\mu\nu})[R^{\frac{n-2}{2}}(\lg R)_\varrho (\lg R)_\sigma]_\mu$$

$$= \frac{n}{4} g^{\mu\nu} R^{\frac{n-2}{2}}\left\{\frac{\partial}{\partial x^\mu}[R - K - \mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R] - \mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R\cdot\frac{n-2}{2}(\lg R)_\mu\right\}$$

$$- \frac{n(n-2)}{4} R^{\frac{n-2}{2}} K^{\mu\nu}\frac{\partial \lg R}{\partial x^\mu} - \frac{n(n-2)^2}{8} g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} R^{\frac{n-2}{2}}(\lg R)_\mu (\lg R)_{\varrho\sigma}$$

$$- \frac{n(n-2)}{4} g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} R^{\frac{n-2}{2}}\{[(\lg R)_{\varrho\mu}]_\sigma + (\lg R)_\varepsilon K^\varepsilon_{\varrho\sigma\mu}\}\ *$$

$$+ \frac{n(n-2)}{8}(g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} - g^{\varrho\sigma} g^{\mu\nu}) R^{\frac{n-2}{2}}\left[\frac{n-2}{2}(\lg R)_\mu (\lg R)_\varrho (\lg R)_\sigma\right.$$

$$\left. + (\lg R)_{\varrho\mu}(\lg R)_\sigma + (\lg R)_\varrho (\lg R)_{\sigma\mu}\right]$$

$$= \frac{n}{4} g^{\mu\nu} R^{\frac{n-2}{2}}\left\{\left[(n-2)\,\underline{\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R} + \frac{(n-1)(n-2)}{4} g^{\varrho\sigma}(\lg R)_\varrho (\lg R)_\sigma\right]_\mu\right.$$

$$\left. - \frac{n-2}{2}(\lg R)_\mu\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R\right\} - \underline{\frac{n(n-2)}{4} R^{\frac{n-2}{2}} K^{\mu\nu}(\lg R)_\mu}$$

$$- \frac{n(n-2)^2}{8} g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} R^{\frac{n-2}{2}}(\lg R)_\mu (\lg R)_{\varrho\sigma}$$

$$- \frac{n(n-2)}{4} R^{\frac{n-2}{2}} g^{\sigma\nu}\left\{\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\underline{\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R} - \underline{(\lg R)_\varepsilon K^\varepsilon_\sigma}\right\}$$

$$+ \frac{n(n-2)}{8}(g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} - g^{\varrho\sigma} g^{\mu\nu}) R^{\frac{n-2}{2}}\left[(\lg R)_{\varrho\mu}(\lg R)_\sigma + (\lg R)_\varrho (\lg R)_{\sigma\mu}\right]^{**}.$$

---

* Vgl. Gleichung (14), (29), und beachte, daß $a_{\varrho\sigma\mu} = a_{\varrho\mu\sigma} + a_\varepsilon K^\varepsilon_{\varrho\sigma\mu}$, $g^{\varrho\mu} K^\varepsilon_{\varrho\sigma\mu} = - g^{\varrho\mu} K^\varepsilon_{\varrho\mu\sigma} = - K^\varepsilon_\sigma$ ist.

** Die Klammer $(g^{\varrho\mu} g^{\sigma\nu} - g^{\varrho\sigma} g^{\mu\nu})$ ist schiefsymmetrisch in μ und σ; ihr Produkt mit $(\lg R)_\sigma (\lg R)_\mu$ muß also verschwinden.

Die unterstrichenen Glieder heben sich gegenseitig auf; also wird

$$\left[\frac{1}{2}R^{\frac{n-2}{2}}(Rg^{\mu\nu}-nR^{\mu\nu})\right]_{\mu}$$

$$=g^{\varrho\sigma}g^{\mu\nu}R^{\frac{n-2}{2}}\Big\{\frac{n(n-1)(n-2)}{16}\Big[(\lg R)_{\varrho\mu}(\lg R)_{\sigma}+(\lg R)_{\varrho}(\lg R)_{\sigma\mu}\Big]$$

$$-\frac{n(n-2)}{8}(\lg R)_{\mu}(\lg R)_{\varrho\sigma}-\frac{n(n-2)^2}{8}(\lg R)_{\sigma}(\lg R)_{\varrho\mu}$$

$$+\frac{n(n-2)}{8}\Big[(\lg R)_{\varrho\sigma}(\lg R)_{\mu}+(\lg R)_{\varrho}(\lg R)_{\sigma\mu}-(\lg R)_{\varrho\mu}(\lg R)_{\sigma}$$

$$-(\lg R)_{\varrho}(\lg R)_{\sigma\mu}\Big]\Big\}$$

nach teilweiser Vertauschung von σ und μ. Zählt man jetzt die einzelnen gleichbenannten Glieder zusammen, wobei man noch das erste wegen der Symmetrie von ϱ und σ in $g^{\varrho\sigma}$ durch $\frac{n(n-1)(n-2)}{8}(\lg R)_{\varrho\mu}(\lg R)_{\sigma}$ ersetzen kann, so erkennt man, daß die rechte Seite verschwindet. Also ist die Gleichung (26) bewiesen.

Die weitere aus der Eichinvarianz von $\mathfrak{W}$ folgende Identität

$$g_{\mu\nu}\frac{\mathfrak{h}R^{\frac{n}{2}}\sqrt{g}}{\mathfrak{h}g_{\mu\nu}}\equiv 0 \tag{27}$$

[vgl. Gleichung (7)] folgt unmittelbar aus Gleichung (25), weil $g_{\mu\nu}R^{\mu\nu}=R$ und $g_{\mu\nu}g^{\mu\nu}=n$ ist.

Demnach stellen die Gleichungen (24) und (25) die eichinvarianten Erweiterungen der Gleichungen (2) und (5) dar, die vermöge eben ihrer Eichinvarianz von irgendwelchen Voraussetzungen für den Skalar R frei sind. Ihr Bau ist in den Tensorgrößen $R_{\mu\nu}$ genau so einfach wie der der Gleichungen (2) oder (5) in $K_{\mu\nu}$; will man jedoch auf jene zurückgehen, so erhält man die komplizierteren Gleichungen

$$K_{\mu\nu}+\frac{n-2}{2}(\lg R)_{\mu\nu}+\tfrac{1}{2}g_{\mu\nu}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R$$

$$-\frac{n-2}{4}[(\lg R)_{\mu}(\lg R)_{\nu}-g_{\mu\nu}g^{\varkappa\lambda}(\lg R)_{\varkappa}(\lg R)_{\lambda}]=\frac{1}{n}g_{\mu\nu}R \tag{28}$$

mit der Bedingungsgleichung für R

$$R=K+(n-1)\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,R+\frac{(n-1)(n-2)}{4}g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\lg R}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial\lg R}{\partial x^{\lambda}}. \tag{29}$$

Diese Gleichungen gehen für ein konstantes R ohne weiteres in Gleichung (5) über. Eine solche Annahme, die, wie gesagt, hier nicht notwendig ist, ist andererseits wohl erlaubt, da man durch sie die Eichung festlegen kann. Aber ebensogut läßt sich diese auch durch eine andere Vorschrift bestimmen, was vielleicht bei der Einführung der elektromagnetischen Größen sich als vorteilhaft erweisen kann.

II. Hauptteil. Das verallgemeinerte Volumen $\sqrt{|R_{\mu\nu}|}$. Außer der skalaren Krümmung Riemanns bietet sich insbesondere die Quadratwurzel aus der Determinante des Krümmungstensors zur Einsetzung in das Wirkungsintegral dar. Dieser Tensor läßt sich nach der Eddingtonschen Theorie[1] unabhängig von jeder Eichung aus den Levi-Civitàschen Koeffizienten $\Gamma^{\varkappa}_{\lambda\mu}$ der Parallelverschiebung, also sogar ohne Festlegung der $g_{\mu\nu}$, berechnen, ist also eichinvariant von vornherein und daher auch schon mehrfach in das Wirkungsintegral eingesetzt worden[2]. Aber auch in unserer der Weylschen Theorie nachgebildeten Anschauungsweise kann der Krümmungstensor durch die Erweiterungsgleichung

$$R_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{n-2}{2}(\lg A)_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg A$$
$$- \frac{n-2}{4}\left[(\lg A)_{\mu}(\lg A)_{\nu} - g_{\mu\nu} g^{\varkappa\lambda}(\lg A)_{\varkappa}(\lg A)_{\lambda}\right]^{*} \qquad (30)$$

eichinvariant gemacht werden, wobei der Skalar A, der das Eichgewicht $+1$ haben muß, in sonst beliebiger Weise gewählt werden kann Im I. Hauptteil dieser Arbeit war er, der dortigen Annahme über die Weltfunktion entsprechend, gleich R^{-1} gesetzt worden; jetzt wird sich empfehlen,

$$A = D^{-\frac{1}{n}} \qquad (31)$$

zu setzen, wo der Skalar D durch die Gleichung gegeben ist:

$$\sqrt{|R_{\mu\nu}|} = \sqrt{D}\sqrt{|g_{\mu\nu}|} = \sqrt{D}\cdot\sqrt{g}^{**}. \qquad (32)$$

Natürlich ist die Determinante $|R_{\mu\nu}|$ ebenso eichinvariant wie ihre Komponenten $R_{\mu\nu}$. Außer dieser Eigenschaft, die diesen Größen in ganz besonderem Maße zukommt, empfiehlt sich die Annahme von $\sqrt{|R_{\mu\nu}|}$ als Integrand des Wirkungsintegrals auch deshalb, weil sie einen besonderen

---

[1] A. a. O. § 91, 92 und A Generalisation of Weyl's Theory, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 104, 1921.

[2] Z. B. A. Einstein, Zur allgemeinen Relativitätstheorie, Berl. Ber. 1923, S. 32, 76, 137.

* Vgl. meine Arbeit: Das komplexe Linienelement, Gleichung (3) auf S. 331.

** A. S. Eddington, a. a. O. Vgl. S. 156, Korollar.

Weg zur Aufstellung der Feldgleichungen erschließt, der nur bei dieser Annahme für die Weltfunktion gangbar ist, wodurch sich wieder für sie eine ausgezeichnete Stellung vor allen anderen ergibt.

Zum Unterschiede von Einstein und Eddington, die dieselbe Wirkungsgröße behandelt haben, will ich als Variationsindependenten nicht die Koeffizienten $\Gamma^{\varkappa}_{\lambda\mu}$ der Parallelverschiebung, sondern wie gewöhnlich die Komponenten $g_{\mu\nu}$ des Fundamentaltensors benutzen. Denn trotz des grundlegenden Charakters, den jene für die Eddingtonsche Theorie der Weltgeometrie besitzen, geht ihnen eine wesentliche Eigenschaft ab: Sie bilden keinen Tensor, können also in weitgehendem Maße beliebig geändert werden, ohne daß sich etwas Wesentliches an den geometrischen, die Gravitation bedingenden Weltbeziehungen ändert[1]. Überdies ist es für unsere Theorie der Eichinvarianz nicht nötig, die $\Gamma^{\varkappa}_{\lambda\mu}$ als Fundamentalgrößen anzusehen, und ich glaube, daß wegen ihrer mangelnden Tensoreigenschaft nicht sie, sondern doch die $g_{\mu\nu}$ eine gesicherte Grundlage für die weltgeometrischen Untersuchungen abgeben. Allerdings muß man einen Nachteil in Kauf nehmen: Die Rechnungen werden wesentlich schwieriger und die Feldgleichungen weniger einfach; diese lassen aber, obwohl sie im allgemeinen von der vierten Ordnung werden, singuläre Lösungen zu, die nur bis zur zweiten Ordnung gehen und sich mit der Gleichung (5) dieser Arbeit decken.

Weil nun aber meines Wissens die Aufgabe, die Wurzel aus der Determinante des Krümmungstensors als Wirkungsgröße und dabei die Komponenten des Fundamentaltensors als Variationsindependenten zu benutzen, noch nicht gelöst ist, soll sie zunächst in der vereinfachten Art behandelt werden, daß von der Eichinvarianz vorläufig abgesehen und daher die $R_{\mu\nu}$ durch die einfacheren Größen $K_{\mu\nu}$ ersetzt werden. Ich betrachte also das Wirkungsintegral

$$J = \int \sqrt{|K_{\mu\nu}|}\, dx = \int \sqrt{C}\, \sqrt{g}\, dx,$$

in dem C natürlich ebenso wie D in Gleichung (32) eine Invariante ist. Die Variation dieses Integrals nach den $g_{\mu\nu}$ führt nach recht langwierigen Rechnungen, die ich hier wieder auslasse, zu folgenden Feldgleichungen:

$$\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g^{\varrho\sigma}} = \frac{1}{2}\sqrt{g}\,[(L^{\lambda}_{\sigma\lambda})_{\varrho} + (L^{\lambda}_{\varrho\lambda})_{\sigma} - (g^{\varkappa\lambda} L_{\varrho\sigma} + g_{\varrho\sigma} L^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda} = 0, \quad (33)$$

[1]) Zum Teil hängen mit diesem Mangel die in den ersten Zeiten der allgemeinen Relativitätstheorie weitverbreiteten schiefen Ansichten über „Erzeugung" oder „Auslösung" von Gravitationsfeldern zusammen, die von mir seinerzeit in der Arbeit „Schwere und Trägheit" (Phys. ZS. **22**, 234, 1921) und in meinem Jenaer Vortrag „Massenunabhängige Schwerefelder" (ebenda, S. 634) bekämpft worden sind.

wo der — symmetrische — Tensor $L^{\varkappa\nu}$ durch die Gleichungen

$$L^{\varkappa\nu} K_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2} g^{\varkappa}_{\mu} \sqrt{C} \tag{34}$$

gegeben ist. Entsprechend erhält man

$$\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{2}\sqrt{g}\,[(g^{\alpha\varkappa} L^{\beta\lambda} + g^{\beta\varkappa} L^{\alpha\lambda} - g^{\varkappa\lambda} L^{\alpha\beta} - g^{\alpha\beta} L^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda} = 0. \tag{35}$$

Zur Bestätigung diene wieder der Beweis, daß $\left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\alpha\beta}}\right)_{\alpha}$ identisch verschwindet. Dieser Ausdruck ist, wenn der unwesentliche Faktor $-\frac{1}{2}$ weggelassen wird,

$$\{[(g^{\alpha\varkappa} L^{\beta\lambda} - g^{\lambda\varkappa} L^{\beta\alpha})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha} + \{[(g^{\beta\varkappa} L^{\alpha\lambda} - g^{\alpha\beta} L^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha}.$$

Weil die kovarianten Ableitungen von $g^{\mu\nu}$ verschwinden, kann der erste Summand nach Vertauschung von α und λ im zweiten Teile

$$g^{\alpha\varkappa}\{[(L^{\beta\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha} - g^{\alpha\varkappa}\{[(L^{\beta\lambda})_{\varkappa}]_{\alpha}\}_{\lambda}$$

geschrieben werden und ist also gleich der Differenz der beiden zweiten kovarianten Differentialquotienten des Tensors $(L^{\beta\lambda})_{\varkappa}$ nach λ und α, d. h. gleich

$$\begin{aligned} & g^{\alpha\varkappa}[g^{\beta\gamma}(L^{\lambda}_{\varepsilon})_{\varkappa} K^{\varepsilon}_{\gamma\lambda\alpha} + g^{\lambda\gamma}(L^{\beta}_{\varepsilon})_{\varkappa} K^{\varepsilon}_{\gamma\lambda\alpha} + (L^{\beta\lambda})_{\varepsilon} K^{\varepsilon}_{\varkappa\lambda\alpha}] \\ = {} & g^{\alpha\varkappa}[g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_{\varkappa} K_{\gamma\lambda\alpha\varepsilon} + g^{\lambda\gamma}(L^{\beta\varepsilon})_{\varkappa} K_{\gamma\lambda\alpha\varepsilon} + g^{\varepsilon\gamma}(L^{\beta\lambda})_{\varepsilon} K_{\varkappa\lambda\alpha\gamma}] \\ = {} & g^{\alpha\varkappa} g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_{\varkappa} K_{\gamma\lambda\alpha\varepsilon} + g^{\alpha\varkappa}(L^{\beta\varepsilon})_{\varkappa} K_{\alpha\varepsilon} - g^{\varepsilon\gamma}(L^{\beta\lambda})_{\varepsilon} K_{\lambda\gamma}, \end{aligned}$$

da $K_{\varkappa\lambda\alpha\gamma} = -K_{\varkappa\alpha\lambda\gamma}$ ist. Ersetzt man im zweiten Gliede $\alpha\varepsilon\varkappa$ durch $\gamma\lambda\varepsilon$, so wird es gleich dem dritten; diese Glieder heben sich also auf; es ist daher

$$\begin{aligned} \{[(g^{\alpha\varkappa} L^{\beta\lambda} - g^{\lambda\varkappa} L^{\beta\alpha})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha} &= g^{\alpha\varkappa} g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_{\varkappa} K_{\gamma\lambda\alpha\varepsilon} = g^{\alpha\varkappa} g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_{\varkappa} K_{\lambda\gamma\varepsilon\alpha} \\ &= g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_{\varkappa} K^{\varkappa}_{\lambda\gamma\varepsilon}. \end{aligned}$$

In $g^{\beta\varkappa} L^{\alpha\lambda} - g^{\alpha\beta} L^{\varkappa\lambda}$ unterscheiden sich die beiden Glieder durch Vertauschung von $\varkappa$ und α. Da dies der innerste und der äußerste Differentiationszeiger ist, muß ihre Vertauschung über den mittleren, λ, hinweg und am besten in der Reihenfolge $\varkappa\lambda\alpha - \lambda\varkappa\alpha - \lambda\alpha\varkappa - \alpha\lambda\varkappa$ geschehen. Es ist demnach

$$\begin{aligned} \{[(g^{\beta\varkappa} L^{\alpha\lambda} - g^{\alpha\beta} L^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha} &= g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}\}_{\alpha} - g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_{\alpha}]_{\lambda}\}_{\varkappa} \\ = g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda} - [(L^{\alpha\lambda})_{\lambda}]_{\varkappa}\}_{\alpha} &+ g^{\beta\varkappa}\left(\{[(L^{\alpha\lambda})_{\lambda}]_{\varkappa}\}_{\alpha} - \{[(L^{\alpha\lambda})_{\lambda}]_{\alpha}\}_{\varkappa}\right) \\ &+ g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_{\lambda}]_{\alpha} - [(L^{\alpha\lambda})_{\alpha}]_{\lambda}\}_{\varkappa}. \end{aligned}$$

In der ersten Klammer ist ähnlich wie oben

$$\begin{aligned}[(L^{\alpha\lambda})_\varkappa]_\lambda - [(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\varkappa &= g^{\alpha\gamma} L^\lambda_\varepsilon K^\varepsilon_{\gamma\varkappa\lambda} + g^{\lambda\gamma} L^\alpha_\varepsilon K^\varepsilon_{\gamma\varkappa\lambda} \\ &= g^{\alpha\gamma} L^{\lambda\varepsilon} K_{\gamma\varkappa\lambda\varepsilon} + g^{\lambda\gamma} L^{\alpha\varepsilon} K_{\gamma\varkappa\lambda\varepsilon} \\ &= -\, g^{\alpha\gamma} L^{\lambda\varepsilon} K_{\varepsilon\varkappa\lambda\gamma} - L^{\alpha\varepsilon} K_{\varkappa\varepsilon},\end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned}g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_\varkappa]_\lambda - [(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\varkappa\}_\alpha &= -\, g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon} K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda})_\alpha - g^{\beta\varkappa}(L^{\alpha\varepsilon} K_{\varkappa\varepsilon})_\alpha \\ &= -\, g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\alpha K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda} - g^{\beta\varkappa} L^{\lambda\varepsilon}(K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda})_\alpha \\ &\quad - g^{\beta\varkappa}\left(\tfrac{1}{2} g^\alpha_\varkappa \sqrt{C}\right)_\alpha.\end{aligned}$$

Nun ist, wie die Zurückführung von $K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda}$ auf die Dreizeigersymbole und ihre Ableitungen zeigt,

$$(K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda})_\alpha = (K_{\varepsilon\varkappa})_\lambda - (K_{\varepsilon\lambda})_\varkappa,$$

also

$$\begin{aligned}g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_\varkappa]_\lambda - [(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\varkappa\}_\alpha &= -\, g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\alpha K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda} - g^{\beta\varkappa} L^{\lambda\varepsilon}(K_{\varepsilon\varkappa})_\lambda \\ &\quad + g^{\beta\varkappa} L^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa - \tfrac{1}{2} g^{\beta\varkappa}\left(\sqrt{C}\right)_\varkappa \\ &= -\, g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\alpha K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda} + g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\varepsilon\varkappa} \\ &\quad + g^{\beta\varkappa} L^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa - g^{\beta\varkappa}\left(\sqrt{C}\right)_\varkappa,\end{aligned}$$

da $L^{\lambda\varepsilon}(K_{\varepsilon\varkappa})_\lambda = (L^{\lambda\varepsilon} K_{\varepsilon\varkappa})_\lambda - (L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\varepsilon\varkappa} = \left(\tfrac{1}{2} g^\lambda_\varkappa \sqrt{C}\right)_\lambda - (L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\varepsilon\varkappa}$ ist.

Weiter ist $L^{\lambda\varepsilon} = \tfrac{1}{2}\sqrt{C}\,.\,K^{\lambda\varepsilon}$, wo $K^{\lambda\varepsilon}$ die normierte, zu $K^{\lambda\varepsilon}$ adjungierte Unterdeterminante in $|K_{\mu\nu}|$ ist. Dann ist aber

$$\begin{aligned}L^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa &= \frac{1}{2}\sqrt{C}\,.\,K^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa \\ &= \frac{1}{2}\sqrt{C}\,.\,K^{\lambda\varepsilon}\left(\frac{\partial K_{\lambda\varepsilon}}{\partial x^\varkappa} - \left\{\begin{matrix}\lambda\varkappa\\ \mu\end{matrix}\right\} K_{\mu\varepsilon} - \left\{\begin{matrix}\varepsilon\varkappa\\ \mu\end{matrix}\right\} K_{\lambda\mu}\right),\end{aligned}$$

und wegen

$$K^{\lambda\varepsilon}\frac{\partial K_{\lambda\varepsilon}}{\partial x^\varkappa} = \frac{\partial \lg |K_{\mu\nu}|}{\partial x^\varkappa} = \frac{\partial \lg C}{\partial x^\varkappa} + \frac{\partial \lg g}{\partial x^\varkappa} \text{ wird}$$

$$\begin{aligned}L^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa &= \frac{1}{2}\sqrt{C}\left(\frac{\partial \lg C}{\partial x^\varkappa} + \frac{\partial \lg g}{\partial x^\varkappa} - \left\{\begin{matrix}\lambda\varkappa\\ \mu\end{matrix}\right\} g^\lambda_\mu - \left\{\begin{matrix}\varepsilon\varkappa\\ \mu\end{matrix}\right\} g^\varepsilon_\mu\right) \\ &= \frac{1}{2}\sqrt{C}\left(\frac{\partial \lg C}{\partial x^\varkappa} + \frac{\partial \lg g}{\partial x^\varkappa} - \frac{1}{2}\frac{\partial \lg g}{\partial x^\varkappa} - \frac{1}{2}\frac{\partial \lg g}{\partial x^\varkappa}\right),\end{aligned}$$

$$L^{\lambda\varepsilon}(K_{\lambda\varepsilon})_\varkappa = \frac{1}{2}\sqrt{C}\,\frac{\partial \lg C}{\partial x^\varkappa} = \frac{\partial \sqrt{C}}{\partial x^\varkappa}.$$

Demnach wird

$$g^{\beta\varkappa}\{[(L^{\alpha\lambda})_\varkappa]_\lambda - [(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\varkappa\}_\alpha = -\, g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\alpha K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda} + \underline{g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\varepsilon\varkappa}}.$$

Die zweite Klammer $(\{[(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\varkappa\}_\alpha - \{[(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\alpha\}_\varkappa)$ ist die Differenz der zweiten Differentialquotienten des Vektors $(L^{\alpha\lambda})_\lambda$ nach $\varkappa$ und α und daher

$$g^{\alpha\gamma}(L^\lambda_\varepsilon)_\lambda K^\varepsilon_{\gamma\varkappa\alpha} = g^{\alpha\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\gamma\varkappa\alpha\varepsilon} = -g^{\alpha\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\gamma\alpha\varkappa\varepsilon} = -(L^{\lambda\varepsilon})_\lambda K_{\varkappa\varepsilon}$$

Dies muß mit $g^{\beta\varkappa}$ multipliziert werden und vernichtet daher das oben unterstrichene Glied.

Die letzte Klammer $\{[(L^{\alpha\lambda})_\lambda]_\alpha - [(L^{\alpha\lambda})_\alpha]_\lambda\}_\varkappa$ verschwindet wegen der Symmetrie von $L^{\alpha\lambda}$. Zusammen ist also

$$\{[(g^{\beta\varkappa}L^{\alpha\lambda} - g^{\alpha\beta}L^{\varkappa\lambda})_\varkappa]_\lambda\}_\alpha = -g^{\beta\varkappa}(L^{\lambda\varepsilon})_\alpha K^\alpha_{\varepsilon\varkappa\lambda}.$$

Ersetzt man hierin $\alpha\varepsilon\varkappa\lambda$ durch $\varkappa\lambda\gamma\varepsilon$, so sieht man, daß es gleich

$$-\{[(g^{\alpha\varkappa}L^{\beta\lambda} - g^{\lambda\varkappa}L^{\alpha\beta})_\varkappa]_\lambda\}_\alpha = -g^{\beta\gamma}(L^{\lambda\varepsilon})_\varkappa K^\varkappa_{\lambda\gamma\varepsilon}$$

(siehe oben) ist. Also verschwindet $\left(\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\alpha\beta}}\right)_\alpha$ identisch, wie es sein soll.

Aber auch das durch die Abänderung der Eichung geforderte Verhalten von $\frac{g_{\varrho\sigma}}{\sqrt{g}}\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\varrho\sigma}}$ läßt sich zeigen. Wenn $g_{\mu\nu}$ durch $g_{\mu\nu}\alpha$ ersetzt wird, geht, wie schon in Gleichung (8) gesagt, $K_{\mu\nu}$ über in

$$K'_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + \frac{n-2}{2}(\lg\alpha)_{\mu\nu} + \frac{1}{2}g_{\mu\nu}\,\mathrm{Div\,Grad}\lg\alpha$$
$$-\frac{n-2}{4}[(\lg\alpha)_\mu(\lg\alpha)_\nu - g_{\mu\nu}g^{\varkappa\lambda}(\lg\alpha)_\varkappa(\lg\alpha)_\lambda]. \qquad (8)$$

Nun sei

$$\delta\int\sqrt{|K_{\mu\nu}|}\,dx = \int\mathfrak{P}^{\varrho\sigma}\delta\,g_{\varrho\sigma}\,dx,$$

dann wird einerseits

$$\delta\int\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}\,dx = \int\left(\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\varrho\sigma}}\delta\,g_{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\lg\alpha}\delta\lg\alpha\right)dx,$$

andererseits aber

$$\delta\int\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}\,dx = \int\mathfrak{P}^{\varrho\sigma'}\alpha(\delta\,g_{\varrho\sigma} + g_{\varrho\sigma}\delta\lg\alpha)\,dx,$$

wenn $\mathfrak{P}^{\varrho\sigma}$ bei der Umänderung der Eichung in $\mathfrak{P}^{\varrho\sigma'}$ übergeht. Vergleicht man beide Ausdrücke, so erhält man

$$\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\varrho\sigma}} = \mathfrak{P}^{\varrho\sigma'}\alpha; \quad \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\lg\alpha} = \alpha\,g_{\varrho\sigma}\mathfrak{P}^{\varrho\sigma'}.$$

Nach Ausführung der Differentiation nach $\lg\alpha$ kann α konstant gesetzt werden, da es ganz beliebig ist. Weil in der ersten Gleichung

nur nach $g_{\varrho\sigma}$ und seinen Ableitungen differenziert wird, kann hierin sofort α konstant angenommen werden; dann ist aber $K'_{\mu\nu} = K_{\mu\nu}$ und folglich $\mathfrak{P}^{\varrho\sigma'}\alpha = \mathfrak{P}^{\varrho\sigma}$. Nun muß in

$$\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\lg\alpha} = -\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial\lg\alpha}{\partial x^\varkappa}} + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}\frac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial^2\lg\alpha}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}}$$

die Differentiation ausgeführt und dann α konstant gesetzt werden; dann hat man

$$g_{\varrho\sigma}\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\varrho\sigma}} = \left(\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\lg\alpha}\right)_{(\alpha\text{ const})}$$

Offenbar können in $\dfrac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial\lg\alpha}{\partial x^\varkappa}}$ und $\dfrac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial^2\lg\alpha}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}}$ die quadratischen Glieder $(\lg\alpha)_\mu$, $(\lg\alpha)_\nu$ fortgelassen werden, da nach Ausführung der Differentiation einer der Faktoren übrigbleibt, der für ein konstantes α verschwindet. Dann ist aber

$$\left(\frac{\partial|K'_{\mu\nu}|}{\partial\dfrac{\partial\lg\alpha}{\partial x^\varkappa}}\right)_{\alpha\text{ const}} = -\frac{n-2}{2}\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{Bmatrix}K^{\mu\nu}|K_{\varrho\sigma}| - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}\begin{Bmatrix}\beta\gamma\\ \varkappa\end{Bmatrix}g^{\beta\gamma}K^{\mu\nu}|K_{\varrho\sigma}|,$$

$$\left(\frac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial\lg\alpha}{\partial x^\varkappa}}\right)_{\alpha\text{ const}} = -\frac{n-2}{4}\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{Bmatrix}K^{\mu\nu}\sqrt{|K_{\varrho\sigma}|}$$

$$-\frac{1}{4}g_{\mu\nu}\begin{Bmatrix}\beta\gamma\\ \varkappa\end{Bmatrix}g^{\beta\gamma}K^{\mu\nu}\sqrt{|K_{\varrho\sigma}|}.$$

Hierin ist wieder

$$K^{\mu\nu}K_{\lambda\nu} = g^\mu_\lambda$$

und, da

$$L^{\mu\nu}K_{\lambda\nu} = \tfrac{1}{2}g^\mu_\lambda\sqrt{C}$$

war,

$$K^{\mu\nu} = 2L^{\mu\nu}:\sqrt{C} = 2L^{\mu\nu}\sqrt{\frac{g}{|K_{\varrho\sigma}|}}.$$

Ebenso wird

$$\left(\frac{\partial\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\partial\dfrac{\partial^2\lg\alpha}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}}\right)_{\alpha\text{ const}} = \frac{n-2}{4}K^{\varkappa\lambda}\sqrt{|K_{\varrho\sigma}|} + \frac{1}{4}g_{\mu\nu}g^{\varkappa\lambda}K^{\mu\nu}\sqrt{|K_{\varrho\sigma}|}.$$

Faßt man zusammen und führt statt der $K^{\mu\nu}$ wieder die $L^{\mu\nu}$ ein, so erhält man

$$\left(\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\lg\alpha}\right)_{\alpha\,\mathrm{const}} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\left[(n-2)\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{Bmatrix} + g_{\mu\nu}g^{\lambda\beta}\begin{Bmatrix}\lambda\beta\\ \varkappa\end{Bmatrix}\right]L^{\mu\nu}\sqrt{g}\right)$$
$$+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa\,\partial x^\lambda}\left([(n-2)L^{\varkappa\lambda}+g^{\varkappa\lambda}L]\sqrt{g}\right),$$
$$= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\{[(n-2)L^{\varkappa\lambda}+g^{\varkappa\lambda}L]\sqrt{g}\}\right.$$
$$\left.+\left[(n-2)\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \varkappa\end{Bmatrix}L^{\mu\nu}+g^{\lambda\beta}\begin{Bmatrix}\lambda\beta\\ \varkappa\end{Bmatrix}L\right]\sqrt{g}\right),$$
$$= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\{\sqrt{g}\,[(n-2)L^{\varkappa\lambda}+g^{\varkappa\lambda}L]_\lambda\}$$
$$= \frac{1}{2}\sqrt{g}\,\{[(n-2)L^{\varkappa\lambda}+g^{\varkappa\lambda}L]_\lambda\}_\varkappa.$$

Selbstverständlich ist L gleich dem Skalar $g_{\mu\nu}L^{\mu\nu}$, und es wird dann schließlich

$$\frac{g_{\varrho\sigma}}{\sqrt{g}}\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\varrho\sigma}} = \frac{1}{2}\{[(n-2)L^{\varkappa\lambda}+g^{\varkappa\lambda}L]_\lambda\}_\varkappa.$$

Andererseits erhält man aber aus Gleichung (35) durch Verjüngen, indem man den Faktor $g_{\alpha\beta}$ in den kovarianten Differentialquotienten mit hineinnimmt, was erlaubt ist, weil seine eigene kovariante Ableitung verschwindet:

$$\frac{g_{\alpha\beta}}{\sqrt{g}}\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|K'_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\,g_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{2}[(g^\varkappa_\beta L^{\beta\lambda}+g^\varkappa_\alpha L^{\alpha\lambda}-g^{\varkappa\lambda}L-nL^{\varkappa\lambda})_\varkappa]_\lambda$$
$$= -\frac{1}{2}\{[(2-n)L^{\varkappa\lambda}-g^{\varkappa\lambda}L]_\varkappa\}_\lambda.$$

Das ist aber offenbar dasselbe Ergebnis wie oben, so daß auch das Verhalten der Gleichung (35) gegen eine Abänderung der Eichung als Bestätigung für ihre Richtigkeit dienen kann.

Nun ist diese Gleichung von der vierten Ordnung, da schon in $L^{\mu\nu}$ die zweiten Differentialquotienten des Fundamentaltensors auftreten. Sie läßt aber als singuläre Lösungen die Gleichungen

$$L^{\mu\nu} = \frac{1}{n}g^{\mu\nu}L \tag{36}$$

zu, da die kovarianten Ableitungen des Fundamentaltensors $g^{\mu\nu}$ verschwinden und der Skalar L in Gleichung (36) notwendigerweise eine Konstante werden muß, wie aus Gleichung (34):

$$L^{\varkappa\nu}K_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2}g^\varkappa_\mu\sqrt{C},$$

hervorgeht. Denn setzt man in diese den Wert von $L^{\varkappa\nu}$ aus Gleichung (36) ein, so wird

$$\frac{1}{n} g^{\varkappa\nu} L K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} g^{\varkappa}_{\mu} \sqrt{C},$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{n}{2} g_{\mu\nu} \frac{\sqrt{C}}{L}.$$

Diese Gleichung ist wesensgleich mit Gleichung (5); nur ist der Skalar auf der rechten Seite anders bezeichnet; durch Vergleichung erhält man

$$\frac{n}{2} \frac{\sqrt{C}}{L} = \frac{1}{n} K.$$

Ist aber nach Gleichung (5) $K_{\mu\nu} = \frac{1}{n} g_{\mu\nu} K$, so wird natürlich

$$\sqrt{|K_{\mu\nu}|} = \left(\frac{K}{n}\right)^{n/2} \sqrt{g},$$

also

$$\sqrt{C} = \left(\frac{K}{n}\right)^{n/2}$$

und

$$L = \left(\frac{n}{2} \sqrt{C}\right) : \frac{K}{n} = \frac{n}{2} \cdot \left(\frac{K}{n}\right)^{\frac{n-2}{2}}.$$

Da aber K in Gleichung (5) konstant sein muß, so gilt dies auch für L. Insbesondere erhält man für $n = 2$ $L = 1$ und für $n = 4$ $L = \frac{1}{2} K$.

Als speziellen Fall der Gleichung (36) muß man den Ansatz $L = 0$ behandeln, wodurch natürlich auch $L^{\mu\nu}$ verschwindet. Dann gilt nämlich das gleiche auch von C, da

$$L^{\varkappa\nu} = \tfrac{1}{2} \sqrt{C} \cdot K^{\varkappa\nu}$$

ist. Dann ist aber, da ja $K^{\varkappa\nu}$ die normierte zu $K_{\varkappa\nu}$ gehörige Unterdeterminante ist,

$$|K^{\varkappa\nu}| = \frac{1}{|K_{\varkappa\nu}|} = \frac{1}{C g},$$

$$|L^{\varkappa\nu}| = \left(\frac{\sqrt{C}}{2}\right) \cdot |K^{\varkappa\nu}| = \frac{1}{2^n g} \sqrt{C^{n-2}}.$$

Also verschwindet für $L = 0$ auch C, wenn nicht $n = 2$ ist. In diesem Falle ist aber stets Gleichung (2) oder (5) und damit auch Gleichung (36) richtig, woraus, wie oben gezeigt, folgt, daß L nicht 0, sondern 1 und $L^{\mu\nu} = \frac{1}{2} g^{\mu\nu}$ ist.

Wenn nun aber für $n \neq 2$ L und C verschwinden, so braucht dies doch nicht für $K_{\mu\nu}$, nicht einmal für K, zu gelten, wohl aber für die $(n-1)$-reihige Unterdeterminante $Cg\mathfrak{K}^{\mu\nu} = 2\sqrt{C}L^{\mu\nu}g$; in diesem Produkt verschwinden sowohl $\sqrt{C}$ wie $L^{\mu\nu}$. Wenn aber in $|K_{\mu\nu}|$ alle $(n-1)$-reihigen Unterdeterminanten gleich Null sind, so brauchen doch trotzdem nicht die Einzelglieder $K_{\mu\nu}$ gleich Null zu werden, sondern es könnte

$$K_{\mu\nu} = \chi_\mu^{\mathrm{I}}\chi_\nu^{\mathrm{I}} + \chi_\mu^{\mathrm{II}}\chi_\nu^{\mathrm{II}} + \cdots + \chi_\mu^{(n-2)}\chi_\nu^{(n-2)}$$

sein, wo $\chi_\mu^{(\varrho)}$ irgend ein Vektor ist. Dann ist aber auch K von Null verschieden.

Das Wirkungsintegral $J = \int \sqrt{|K_{\mu\nu}|}\,dx$ führt also zu Gravitationsgleichungen [(33) oder (35)], die wenigstens als singuläre Lösung die Gleichungen (36) zulassen, die mit Gleichung (5) übereinstimmen. Selbstverständlich muß hier noch wegen der mangelnden Eichinvarianz die Vorschrift hinzutreten, daß der Skalar L konstant ist, was außer im Falle $L = 0$ notwendigerweise auch auf ein konstantes K führt, aber natürlich in diesem Falle zuläßt, daß auch $K = 0$ ist.

Von dieser Vorschrift wird man natürlich frei, wenn man statt $K_{\mu\nu}$ das eichinvariante $R_{\mu\nu}$ aus Gleichung (30) einführt, also das Wirkungsintegral

$$J = \int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\,dx \tag{37}$$

zugrunde legt. Für dieses und nur für dieses bieten sich nun zwei Wege dar, auf denen man es durch eichinvariante Erweiterung aus anderen Wirkungsgrößen erhalten kann, denen die Eigenschaft der Eichinvarianz noch abgeht. Durch Vergleichung der auf beiden Wegen erhaltenen Ergebnisse wird sich dann die Möglichkeit herausstellen, die zu (37) gehörigen Feldgleichungen zu berechnen, ohne den im I. Hauptteil beschriebenen Weg über die Differentialgleichung (12) zu nehmen.

Das erste dieser Integrale, deren eichinvariante Erweiterung auf das in Gleichung (37) führt, ist ganz einfach $\int \sqrt{g}\,dx$. Um hieraus $\int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\,dx = \int \sqrt{D}.\sqrt{g}\,dx$ [vgl. Gleichung (32)] zu erhalten, muß in $\int \sqrt{g}\,dx$ $g_{\mu\nu}$ durch $g_{\mu\nu}:A$ ersetzt werden, wo der Skalar A die in Gleichung (30) benutzte Invariante ist, also das Eichgewicht $+1$ hat, wodurch $g_{\mu\nu}:A$ eichinvariant wird. Wird dieser neue Fundamentaltensor

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}:A \tag{38}$$

zugrunde gelegt, so sollen alle auf ihn bezüglichen Größen mit Querstrichen bezeichnet werden. Natürlich gelten alle Regeln über kovariante Differentiation usw. auch für das neue Fundamentalsystem der Glei-

chung (38), wenn nur scharf darauf geachtet wird, daß in die Gleichungen nur die diesem System angehörigen Größen

$$\bar{g}^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} : A, \quad \overline{K}_{\mu\nu} = R_{\mu\nu}, \quad \bar{g} = g \,.\, A^{-n} \text{ usw.} \tag{39}$$

eingehen. Nun gehe man von der Gleichung

$$\delta \int \sqrt{g}\, dx = \int \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial g_{\varrho\sigma}} \delta g_{\varrho\sigma}\, dx = \frac{1}{2} \int \sqrt{g} g^{\varrho\sigma} \delta g_{\varrho\sigma}\, dx \tag{40}$$

zu ihrer eichinvarianten Erweiterung im System der Gleichung (38) über; dann wird

$$\begin{aligned} \delta \int A^{-n/2} \sqrt{g}\, dx &= \tfrac{1}{2} \int A^{-n/2} \sqrt{g} \,.\, A g^{\varrho\sigma} (\delta g_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma} \delta \lg A) \,.\, A^{-1} dx, \\ \delta \int A^{-n/2} \sqrt{g}\, dx &= \tfrac{1}{2} \int A^{-n/2} \sqrt{g} (g^{\varrho\sigma} \delta g_{\varrho\sigma} - n \delta \lg A)\, dx. \end{aligned} \tag{41}$$

Dies Ergebnis ist eine Selbstverständlichkeit, da man es auch durch Variation des Produktes $A^{-n/2}\sqrt{g}$ unter Beachtung der Gleichung (40) hätte erhalten können. Nun gibt es aber in unserem Falle, wo

$$A^{-n/2} = \sqrt{D}, \quad A = \sqrt[-n]{D} \tag{42}$$

sein soll, was wieder mit den Eichvorschriften im Einklang ist [vgl Gleichung (31)], eine zweite Möglichkeit, zu $\int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx$ zu gelangen, indem man nämlich von

$$\delta \int \sqrt{|K_{\mu\nu}|}\, dx = \int \frac{\mathfrak{h} \sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}} \delta g_{\varrho\sigma}\, dx \tag{43}$$

die eichinvariante Erweiterung bildet

$$\delta \int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx = \int \overline{\frac{\mathfrak{h} \sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}}} \cdot (\delta g_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma} \delta \lg A) \,.\, A^{-1} dx. \tag{44}$$

Die Größe $\dfrac{\mathfrak{h} \sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}}$ kann man aus Gleichung (35) entnehmen und muß ihre eichinvariante Erweiterung bilden, wobei der Tensor $L^{\alpha\beta}$ in $M^{\alpha\beta}$ übergehen möge. Dann ist

$$\begin{aligned} \overline{\frac{\mathfrak{h} \sqrt{K_{\mu\nu}}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}}} = -\frac{1}{2} \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g} \,[&(g^{\varrho\varkappa} A \,.\, M^{\sigma\lambda} + g^{\sigma\varkappa} A \,.\, M^{\varrho\lambda} \\ &- g^{\varkappa\lambda} \,.\, A \,.\, M^{\varrho\sigma} - g^{\varrho\sigma} \,.\, A \,.\, M^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}. \end{aligned} \tag{45}$$

Abkürzend möge die rechte Seite mit $-\frac{1}{2}\sqrt{D} \,.\, \sqrt{g} F^{\varrho\sigma}$ bezeichnet werden. Dann ist einerseits nach Gleichung (41), andererseits nach Gleichung (43) und (45):

$$\begin{aligned} \delta \int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx &= \tfrac{1}{2} \int \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g} \,(g^{\varrho\sigma} \,.\, \delta g_{\varrho\sigma} - n \delta \lg A)\, dx \\ &= -\tfrac{1}{2} \int A^{-1} \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g} \,.\, F^{\varrho\sigma} (\delta g_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma} \delta \lg A)\, dx. \end{aligned} \tag{46}$$

Aus dieser Doppelgleichung kann man nun eine Beziehung zwischen einem Integral herleiten, das $\delta \lg A$ enthält, und einem mit $\delta g_{\varrho\sigma}$:

$$\int \delta \lg A \,.\, \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\,(n + A^{-1} \,.\, F)\, dx$$
$$= \int \delta g_{\varrho\sigma} \,.\, \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\,(g^{\varrho\sigma} + A^{-1} F^{\varrho\sigma})\, dx. \qquad (47)$$

Wäre nun $A^{-1} \,.\, F$ konstant, was zwar für unsere Annahme (36) zutrifft, wo es verschwindet, von mir aber nicht allgemein hat abgeleitet werden können, so wäre es leicht, mit Hilfe der Gleichung (47) das Integral mit $\delta \lg A$ in Gleichung (46) auf ein solches mit $\delta g_{\varrho\sigma}$ zurückzuführen, womit dann die Aufgabe gelöst wäre, $\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}}$ zu bilden und daraus die Feldgleichungen zu erhalten. Die Identitäten

$$g_{\varrho\sigma} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}}\right)_{\varrho} = 0$$

lassen sich dann mit geringer Mühe, aber immer unter der Voraussetzung, $A^{-1} F$ ist konstant, beweisen.

Um nun von dieser nicht nachzuweisenden Voraussetzung frei zu werden, hat sich mir folgender Ausweg dargeboten. Die Gleichung (35) kann nämlich mit Hilfe eines ganz beliebigen Skalars e zu folgender erweitert werden:

$$\frac{\mathfrak{h} e\sqrt{|K_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}} = -\frac{1}{2}\sqrt{g}\,[(g^{\alpha\varkappa} e\, L^{\beta\lambda} + g^{\beta\varkappa} e\, L^{\alpha\lambda} - g^{\varkappa\lambda} e\, L^{\alpha\beta} - g^{\alpha\beta} e\, L^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}, \qquad (48)$$

wie sich bei ihrer von mir wegen ihrer Weitläufigkeit weggelassenen Herleitung ohne weiteres ergibt. Deren eichinvariante Erweiterung führt aber mit Hilfe der Gleichungen (44) und (45) zu

$$\delta \int e\sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx = \int \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\,[\delta e - \tfrac{1}{2} A^{-1} \,.\, E^{\varrho\sigma}(\delta g_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma}\delta \lg A)]\, dx, \qquad (49)$$

wo $E^{\varrho\sigma}$ die aus $F^{\varrho\sigma}$ durch Hinzutritt von e entstehende Größe ist:

$$E^{\varrho\sigma} = [(g^{\varrho\varkappa} A\, e\, M^{\sigma\lambda} + g^{\sigma\varkappa} A\, e\, M^{\varrho\lambda} - g^{\varkappa\lambda} A\, e\, M^{\varrho\sigma} - g^{\varrho\sigma} A\, e\, M^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}. \qquad (50)$$

Da aber natürlich auch

$$\delta \int e\sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx = \delta \int e\, A^{-\frac{n}{2}} \sqrt{g}\, dx$$
$$= \int \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\left(\delta e + \frac{e}{2} g^{\varrho\sigma}\delta g_{\varrho\sigma} - \frac{n}{2} e\, \delta \lg A\right) dx \qquad (51)$$

ist, läßt sich Gleichung (47) erweitern zu

$$\int \delta \lg A \,.\, \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\,(n e + A^{-1} \,.\, E)\, dx$$
$$= \int \delta g_{\varrho\sigma} \,.\, \sqrt{D} \,.\, \sqrt{g}\,(g^{\varrho\sigma} e + A^{-1} E^{\varrho\sigma})\, dx, \qquad (52)$$

worin E die Bedeutung hat

$$E = g_{\varrho\sigma} E^{\varrho\sigma} = A\,[(g^{\varkappa}_{\sigma}\, e\, M^{\sigma\lambda} + g^{\varkappa}_{\varrho}\, e\, M^{\varrho\lambda} - g^{\varkappa\lambda}\, e\, M - n\, e\, M^{\varkappa\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}$$
$$= A\,\{[(2-n)\, M^{\varkappa\lambda} - g^{\varkappa\lambda} M]\, e\}_{\varkappa\lambda}. \qquad (53)$$

Da die kovariante Ableitung im System der $\bar{g}_{\varrho\sigma} = g_{\varrho\sigma} \cdot A^{-1}$ vorgenommen werden muß, ist nicht $g_{\varrho\sigma}$, sondern $g_{\varrho\sigma} A^{-1}$ in die Differentialquotienten hineinzunehmen. Setzt man nun e so fest, daß

$$n\, e + A^{-1} \cdot E = n \qquad (54)$$

wird, so kann man jetzt in Gleichung (46) das Integral mit $\delta \lg A$ auf eins mit $\delta g_{\varrho\sigma}$ aus Gleichung (52) zurückführen:

$$\delta \int \sqrt{|R_{\mu\nu}|}\, dx = \tfrac{1}{2} \int \sqrt{D} \cdot \sqrt{g}\, [g^{\varrho\sigma}(1-e) - A^{-1} E^{\varrho\sigma}]\, \delta g_{\varrho\sigma}\, dx, \qquad (55)$$

woraus sich die Feldgleichungen ergeben

$$\frac{\mathfrak{h} \sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}} = \frac{1}{2} \sqrt{D} \cdot \sqrt{g}\, [g^{\varrho\sigma}(1-e) - \sqrt[n]{D} \cdot E^{\varrho\sigma}] = 0, \qquad (56)$$

da A^{-1} durch $\sqrt[n]{D}$ nach Gleichung (42) ersetzt werden kann.

Zur Bestätigung hätte man wieder die Identitäten

$$g_{\varrho\sigma} \frac{\mathfrak{h} \sqrt{R_{\mu\nu}}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\mathfrak{h} \sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h}\, g_{\varrho\sigma}} \right)_{\varrho} = 0$$

zu beweisen. Die erste ergibt sich ohne weiteres, da sie auf die Definitionsgleichung (54) für e zurückführt. Um die andere zu beweisen, lasse man den Faktor $\frac{1}{2}$ weg und bilde also $\{\sqrt{D}\,[g^{\varrho\sigma}(1-e) - \sqrt[n]{D}\, E^{\varrho\sigma}]\}_{\varrho}$, ersetze hierin wieder $\sqrt[n]{D}$ durch A^{-1} und die kovariante Differentiation nach ϱ durch eine solche nach $\bar{\varrho}$ mit Hilfe folgender Überlegung. Es ist

$$(F^{\varrho\sigma})_{\bar{\varrho}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{g}}} \frac{\partial}{\partial x^{\varrho}} \sqrt{\bar{g}}\, F^{\varrho\sigma} + \left| \begin{matrix} \overline{\varrho\,\tau} \\ \sigma \end{matrix} \right| F^{\varrho\tau},$$

wobei

$$\left| \begin{matrix} \overline{\varrho\,\tau} \\ \sigma \end{matrix} \right| = \frac{1}{2} A\, g^{\sigma\omega} \left[\frac{\partial}{\partial x^{\tau}} \left(\frac{g_{\varrho\omega}}{A} \right) + \frac{\partial}{\partial x^{\varrho}} \left(\frac{g_{\tau\omega}}{A} \right) - \frac{\partial}{\partial x^{\omega}} \left(\frac{g_{\varrho\tau}}{A} \right) \right]$$
$$= \left| \begin{matrix} \varrho\,\tau \\ \sigma \end{matrix} \right| - \frac{1}{2} \left[g^{\sigma}_{\varrho} \frac{\partial \lg A}{\partial x^{\tau}} + g^{\sigma}_{\tau} \frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}} - g^{\sigma\omega} g_{\varrho\tau} \frac{\partial \lg A}{\partial x^{\omega}} \right]$$

ist.

$$(F^{\varrho\sigma})_{\bar{\varrho}} = \frac{A^{n/2}}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}} A^{-n/2}\sqrt{g}\,F^{\varrho\sigma} + F^{\varrho\tau}\left(\begin{Bmatrix}\varrho\,\tau\\ \sigma\end{Bmatrix} - \frac{1}{2}\left[g^{\sigma}_{\varrho}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\tau}} + g^{\sigma}_{\tau}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}} - g^{\sigma\omega}g_{\varrho\tau}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\omega}}\right]\right),$$

$$(F^{\varrho\sigma})_{\bar{\varrho}} = (F^{\varrho\sigma})_{\varrho} - \frac{n+2}{2}F^{\varrho\sigma}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}} + \frac{1}{2}g^{\varrho\sigma}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}}\cdot F$$

$$= A^{\frac{n+2}{2}}\left(A^{-\frac{n+2}{2}}F^{\varrho\sigma}\right)_{\varrho} + \frac{1}{2}g^{\varrho\sigma}F\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}}.$$

Danach erhält man

$$(F^{\varrho\sigma})_{\varrho} = (F^{\varrho\sigma})_{\bar{\varrho}} + \frac{n+2}{2}F^{\varrho\sigma}\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}} - \frac{1}{2}g^{\varrho\sigma}F\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}}$$

$$= A^{-\frac{n+2}{2}}\left(A^{\frac{n+2}{2}}F^{\varrho\sigma}\right)_{\bar{\varrho}} - \frac{1}{2}g^{\varrho\sigma}F\frac{\partial \lg A}{\partial x^{\varrho}}$$

$$\left\{A^{-n/2}\left[g^{\varrho\sigma}(1-e) - A^{-1}E^{\varrho\sigma}\right]\right\}_{\varrho}$$

$$= A^{-\frac{n+2}{2}}\left[A\,g^{\varrho\sigma}(1-e) - E^{\varrho\sigma}\right]_{\bar{\varrho}},$$

da der Skalar F hier wegen Gleichung (54) verschwindet.

Nun ist nach Gleichung (53):

$$(2-n)\,(e\,M^{\varkappa\lambda})_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} = (g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + A^{-1}E$$

und wegen (54):

$$(2-n)\,(e\,M^{\varkappa\lambda})_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} = (g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + n\,(1-e).$$

Aus Gleichung (50) folgt:

$$E^{\varrho\sigma} = \left\{\left[A\,e\,(g^{\varrho\varkappa}M^{\sigma\lambda} + g^{\sigma\varkappa}M^{\varrho\lambda} - g^{\varkappa\lambda}M^{\varrho\sigma})\right]_{\varkappa}\right\}_{\bar{\lambda}} - A\,g^{\varrho\sigma}(e\,M^{\varkappa\lambda})_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}}$$

$$= \left\{\left[A\,e\,(g^{\varrho\varkappa}M^{\sigma\lambda} + g^{\sigma\varkappa}M^{\varrho\lambda} - g^{\varkappa\lambda}M^{\varrho\sigma})\right]_{\bar{\varkappa}}\right\}_{\bar{\lambda}} - \frac{1}{2-n}\left[(g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + n\,(1-e)\right]A\,g^{\varrho\sigma}$$

$$= \left\{\left[A\,e\,(g^{\varrho\varkappa}M^{\sigma\lambda} - g^{\lambda\varkappa}M^{\sigma\varrho})\right]_{\bar{\varkappa}}\right\}_{\bar{\lambda}} + g^{\sigma\varkappa}A\left[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}\right]_{\bar{\lambda}} - \frac{1}{2-n}\left[(g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + n\,(1-e)\right]A\,g^{\varrho\sigma}$$

$$A\,g^{\varrho\sigma}(1-e) - E^{\varrho\sigma} = \frac{1}{2-n}A\,g^{\varrho\sigma}\left[(g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + 2\,(1-e)\right] - \left\{\left[A\,e\,(g^{\varrho\varkappa}M^{\sigma\lambda} - g^{\lambda\varkappa}M^{\sigma\varrho})\right]_{\bar{\varkappa}}\right\}_{\bar{\lambda}} - g^{\sigma\varkappa}A\left[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}\right]_{\lambda}$$

$$\left[A\,g^{\varrho\sigma}(1-e) - E^{\varrho\sigma}\right]_{\bar{\varrho}} = \frac{1}{2-n}A\,g^{\varrho\sigma}\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}}\left[(g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} + 2\,(1-e)\right] - \left(\left\{\left[A\,e\,(g^{\varrho\varkappa}M^{\sigma\lambda} - g^{\lambda\varkappa}M^{\sigma\varrho})\right]_{\bar{\varkappa}}\right\}_{\bar{\lambda}}\right)_{\bar{\varrho}} - g^{\sigma\varkappa}A\left\{\left[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}\right]_{\lambda}\right\}_{\varrho}.$$

Nach der Regel über zweite kovariante Differentialquotienten ist

$$\left(\{[A\,e\,(g^{\varrho\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\lambda\,\varkappa}M^{\sigma\,\varrho})]^{-}_{\varkappa}\}^{-}_{\lambda}\right)^{-}_{\varrho}=-\tfrac{1}{2}\{\overline{K}^{\sigma}_{\mu\,\lambda\,\varrho}[A\,e\,(g^{\mu\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\varkappa\,\lambda}M^{\mu\,\sigma})]_{\varkappa}$$
$$+\overline{K}^{\sigma}_{\mu\,\lambda\,\varrho}[A\,e\,(g^{\varrho\,\varkappa}M^{\mu\,\lambda}-g^{\varkappa\,\lambda}M^{\mu\,\varrho})]^{-}_{\varkappa}+\overline{K}^{\lambda}_{\mu\,\lambda\,\varrho}[A\,e\,(g^{\varrho\,\varkappa}M^{\sigma\,\mu}-g^{\varkappa\,\mu}M^{\varrho\,\sigma})]^{-}_{\varkappa}\}$$

wegen der Schiefsymmetrie von $(g^{\varrho\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\varkappa\,\lambda}M^{\varrho\,\sigma})$ in ϱ und λ. Aus demselben Grunde läßt sich dies zusammenziehen in

$$-\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\lambda\,\varrho}[A\,e\,(g^{\mu\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\varkappa\,\lambda}M^{\mu\,\sigma})]^{-}_{\varkappa}-\overline{K}^{\sigma}_{\mu\,\lambda\,\varrho}[A\,e\,g^{\varrho\,\varkappa}M^{\mu\,\lambda}]^{-}_{\varkappa}.$$

Im ersten Glied ist $\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\lambda\,\varrho}=\overline{K}_{\mu\,\lambda}$ oder $R_{\mu\,\lambda}$ symmetrisch in μ und λ; daher hebt sich dies Glied weg; denn der zweite Faktor ist wegen $g^{\mu\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\varkappa\,\lambda}M^{\mu\,\sigma}$ schiefsymmetrisch in diesen Zeigern. Es bleibt also übrig

$$\left(\{[A\,e\,(g^{\varrho\,\varkappa}M^{\sigma\,\lambda}-g^{\lambda\,\varkappa}M^{\sigma\,\varrho})]^{-}_{\varkappa}\}^{-}_{\lambda}\right)^{-}_{\varrho}=-\overline{K}^{\sigma}_{\mu\,\lambda\,\varrho}A\,g^{\varrho\,\varkappa}[e\,M^{\mu\,\lambda}]^{-}_{\varkappa}.$$

Ferner ist wieder nach der Regel über die zweiten Differentialquotienten

$$[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\varkappa}]^{-}_{\lambda}=[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\lambda}]^{-}_{\varkappa}-\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}\,e\,M^{\mu\,\lambda}-\overline{K}^{\lambda}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}\,e\,M^{\mu\,\varrho}.$$

Nun geht Gleichung (34) über in

$$M^{\varkappa\,\nu}R_{\mu\,\nu}=\tfrac{1}{2}g^{\varkappa}_{\mu}, \tag{57}$$

da die eichinvariante Erweiterung von

$$C=\frac{|K_{\mu\,\nu}|}{g}\ \text{zu}\ \frac{|R_{\mu\,\nu}|}{A^{-n}g}=\frac{Dg}{A^{-n}g}=1$$

wird. Also erhält man wegen $\overline{K}^{\lambda}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}=\overline{K}_{\mu\,\varkappa}=R_{\mu\,\varkappa}$

$$[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\varkappa}]^{-}_{\lambda}=[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\lambda}]^{-}_{\varkappa}-\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}\,e\,M^{\mu\,\lambda}-\tfrac{1}{2}g^{\varrho}_{\varkappa}\,e$$
$$\{[(e\,M^{\varrho\,\lambda})_{\varkappa}]_{\lambda}\}^{-}_{\varrho}=\{[(e\,M^{\varrho\,\lambda})_{\lambda}]^{-}_{\varkappa}\}^{-}_{\varrho}-\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}\,(e\,M^{\mu\,\lambda})^{-}_{\varrho}-(\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda})^{-}_{\varrho}\,e\,M^{\mu\,\lambda}$$
$$-\frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}.$$

Ferner ist wie früher

$$(\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda})^{-}_{\varrho}=(\overline{K}_{\mu\,\varkappa})^{-}_{\lambda}-(\overline{K}_{\mu\,\lambda})^{-}_{\varkappa}=(R_{\mu\,\varkappa})^{-}_{\lambda}-(R_{\mu\,\lambda})^{-}_{\varkappa},$$

also

$$\{[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\varkappa}]^{-}_{\lambda}\}^{-}_{\varrho}=\{[(e\,M^{\varrho\,\lambda})^{-}_{\lambda}]^{-}_{\varkappa}\}^{-}_{\varrho}-\overline{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}\,(e\,M^{\mu\,\lambda})^{-}_{\varrho}-(R_{\mu\,\varkappa})^{-}_{\lambda}\,e\,M^{\mu\,\lambda}$$
$$+(R_{\mu\,\lambda})^{-}_{\varkappa}\,e\,M^{\mu\,\lambda}-\frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}.$$

Nun ist

$$(R_{\mu\,\lambda})^{-}_{\varkappa}\,M^{\mu\,\lambda}=M^{\mu\,\lambda}\frac{\partial R_{\mu\,\lambda}}{\partial x^{\varkappa}}-M^{\mu\,\lambda}\left|\begin{matrix}\overline{\varkappa\,\mu}\\ \nu\end{matrix}\right|R_{\nu\,\lambda}-M^{\mu\,\lambda}\left|\begin{matrix}\overline{\varkappa\,\lambda}\\ \nu\end{matrix}\right|R_{\mu\,\nu}.$$

und da wegen Gleichung (57) $M^{\mu\lambda}$ die Hälfte der normierten zu $R_{\mu\lambda}$ adjungierten Unterdeterminante in $|R_{\mu\nu}|$ ist, wird

$$(R_{\mu\lambda})_{\bar{\varkappa}}\, M^{\mu\lambda} = \frac{1}{2\,|R_{\mu\nu}|}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}|R_{\mu\nu}| - \frac{1}{2}\,g^{\mu}_{\nu}\begin{vmatrix}\overline{\varkappa\,\mu}\\ \nu\end{vmatrix} - \frac{1}{2}\,g^{\lambda}_{\nu}\begin{vmatrix}\overline{\varkappa\,\lambda}\\ \nu\end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\lg|R_{\mu\nu}| - \begin{Bmatrix}\overline{\varkappa\,\mu}\\ \mu\end{Bmatrix} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\lg|R_{\mu\nu}|$$

$$- \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\lg\bar{g} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\lg\frac{|R_{\mu\nu}|}{\bar{g}} = 0.$$

$$\{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}]_{\bar{\lambda}}\}_{\bar{\varrho}} = \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varkappa}}\}_{\bar{\varrho}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - (R_{\mu\,\varkappa})_{\bar{\lambda}}\,e\,M^{\mu\lambda} - \frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}$$

$$\{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varkappa}}\}_{\bar{\varrho}} = \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\varrho}\cdot(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\lambda}}$$

$$= \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - R_{\mu\,\varkappa}\cdot(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\lambda}},$$

$$\{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}]_{\bar{\lambda}}\}_{\bar{\varrho}} = \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - (R_{\mu\,\varkappa})_{\bar{\lambda}}\,e\,M^{\mu\lambda}$$

$$- R_{\mu\,\varkappa}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\lambda}} - \frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}$$

$$= \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - (R_{\mu\,\varkappa}\,e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\lambda}} - \frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}$$

$$= \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - (\tfrac{1}{2}\,g^{\lambda}_{\varkappa}e)_{\bar{\lambda}} - \frac{1}{2}\frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}$$

$$= \{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}}]_{\bar{\varrho}}\}_{\bar{\varkappa}} - \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - \frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}.$$

Nun war oben aus den Gleichungen (53) und (54) hergeleitet worden, daß

$$(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\lambda}\,\bar{\varrho}} = \frac{1}{2-n}[(g^{\varrho\lambda}e\,M)_{\bar{\varrho}\,\bar{\iota}} + (1-e)\,n]$$

ist; also erhält man

$$\{[(e\,M^{\varrho\lambda})_{\bar{\varkappa}}]_{\bar{\lambda}}\}_{\bar{\varrho}} = \frac{1}{2-n}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}[(g^{\varrho\lambda}e\,M)_{\bar{\varrho}\,\bar{\lambda}} + n(1-e)]$$

$$- \bar{K}^{\varrho}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}(e\,M^{\mu\lambda})_{\bar{\varrho}} - \frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}.$$

Setzt man diese Werte in $[A\,g^{\varrho\sigma}(1-e) - E^{\varrho\sigma}]_{\bar{\varrho}}$ ein, so wird dies

$$\frac{1}{2-n}\,A\,g^{\varrho\sigma}\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}}[(g^{\varkappa\lambda}e\,M)_{\bar{\varkappa}\,\bar{\lambda}} + 2(1-e)] + \bar{K}^{\sigma}_{\mu\,\lambda\,\varrho}\,A\,g^{\varrho\varkappa}[e\,M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varkappa}}$$

$$- A\,g^{\varkappa\sigma}\Big|\frac{1}{2-n}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}[(g^{\varrho\lambda}e\,M)_{\bar{\varrho}\,\bar{\lambda}} + n(1-e)] - \bar{K}^{\sigma}_{\mu\,\varkappa\,\lambda}[e\,M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varrho}} - \frac{\partial e}{\partial x^{\varkappa}}\Big|$$

$$- \tfrac{1}{2}\,A\,g^{\varrho\varkappa}\cdot A\,g^{\sigma\tau}\cdot\bar{K}_{\mu\,\lambda\,\varrho\,\tau}[e\,M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varkappa}} + A\,g^{\varrho\varkappa}\,A\,g^{\sigma\tau}\,\bar{K}_{\mu\,\varkappa\,\iota\,\tau}[e\,M^{\mu\lambda}]_{\varrho}.$$

Zunächst vertausche man im letzten Summanden ϱ mit $\varkappa$:

$$A^2 g^{\varrho\varrho} g^{\varkappa\tau} \overline{K}_{\mu\varrho\lambda\tau} [e M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varkappa}},$$

dann τ und ϱ und gleichzeitig μ und λ:

$$A^2 g^{\varrho\tau} g^{\varkappa\varrho} \overline{K}_{\lambda\tau\mu\varrho} [e M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varkappa}};$$

dann stimmt er bis auf das Riemannsymbol $\overline{K}$ mit dem ersten überein. Beide ergeben dann

$$A^2 g^{\varrho\varkappa} g^{\varrho\tau} [e M^{\mu\lambda}]_{\bar{\varkappa}} (\overline{K}_{\mu\lambda\varrho\tau} + \overline{K}_{\lambda\tau\mu\varrho}) = 0,$$

da $\overline{K}_{\lambda\tau\mu\varrho} = \overline{K}_{\tau\lambda\varrho\mu} = -\overline{K}_{\mu\lambda\varrho\tau}$ ist.

Damit sind die Identitäten $\left(\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\mathfrak{h}\sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}}\right)_{\varrho}$ bewiesen.

Wiederholend möge zusammengefaßt werden: Ist

$$R_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{n-2}{2} (\lg A)_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg A$$

$$- \frac{n-2}{4} [(\lg A)_{\mu} \lg (A)_{\nu} - g_{\mu\nu} g^{\varkappa\lambda} (\lg A)_{\varkappa} (\lg A)_{\lambda}] \qquad (30)$$

mit

$$A = D^{-1/n} = \left(\frac{|R_{\mu\nu}|}{g}\right)^{-1/n}, \qquad (31), (32)$$

$$M^{\varkappa\nu} R_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2} g^{\varkappa}_{\mu}, \qquad (57)$$

$$E^{\varrho\sigma} = \{[A e (g^{\varrho\varkappa} M^{\sigma\lambda} + g^{\sigma\varkappa} M^{\varrho\lambda} - g^{\varkappa\lambda} M^{\varrho\sigma} - g^{\varrho\sigma} M^{\varkappa\lambda})]_{\bar{\varkappa}}\}_{\bar{\lambda}}, \qquad (50)$$

wobei die überstrichenen Zeiger kovariante Differentiationen im System der $\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} A^{-1}$ bedeuten sollen,

$$E = A \{e [(2-n) M^{\varkappa\lambda} - g^{\varkappa\lambda} M]\}_{\bar{\varkappa}\bar{\lambda}} \qquad (53)$$

und

$$n e + A^{-1} E = n, \qquad (54)$$

so lauten die Feldgleichungen

$$\frac{\mathfrak{h}\sqrt{|R_{\mu\nu}|}}{\mathfrak{h} g_{\varrho\sigma}} = \frac{1}{2} \sqrt{g} \cdot \sqrt[n]{D} [g^{\varrho\sigma} (1-e) - \sqrt[n]{D} E^{\varrho\sigma}] = 0. \qquad (56)$$

Auch sie lassen genau wie die Gleichungen (35) die einfache Lösung der Gleichung (5):

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{n} g_{\mu\nu} K,$$

zu, weil sie, wenn die Gleichung (5) besteht, in Gleichung (35) übergehen.

Somit ist die Lösung der Gleichung (5) auch in den wesentlich komplizierteren von uns betrachteten Fällen zulässig. Ob die erweiterten Feldgleichungen für das Problem des Elektromagnetismus Vorteile bieten, soll das Ziel meiner weiteren Untersuchungen sein.

Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet.

Von **Karl Feussner** in Frankfurt a. M.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1927.)

Es sind die Brechungsexponenten mehrerer organischer Flüssigkeiten im sichtbaren und ultravioletten Spektrum nach einer etwas modifizierten Prismenmethode gemessen und aus ihnen die Lage der Eigenschwingungen berechnet. Im Anschluß daran wird der Einfluß des Brechungsindex auf die selektive Reflexion erörtert.

Die Brechungsexponenten der untersuchten organischen Flüssigkeiten (Anilin, Acetophenon, Benzaldehyd, Chinolin, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff) sind im sichtbaren Spektralbereich für einige Wellenlängen bereits von verschiedenen Forschern bestimmt worden, während im U. V. bisher nur CS_2 untersucht ist. In dem Bestreben, etwa übersehene Einzelheiten zu finden, wurden die Messungen der anderen Beobachter[1] nachgeprüft; die Brechungsindizes im U. V. bestimmte ich, um unsere Kenntnisse von der Lage der ultravioletten Eigenschwingungen und von deren Wirkungen auf die Reflexion zu erweitern. Der Verlauf der Brechungsexponenten zweier Medien soll nämlich, wie M. Schmidt[2] und Chr. Peter[3] aus ihren Versuchen und aus theoretischen Betrachtungen fanden, bedeutsamen Einfluß auf das Zustandekommen von selektiver Reflexion an der Grenzschicht haben. Zum Beweise dieser Hypothese müßte man die Brechungsexponenten in den Reflexionsgebieten oder mindestens die Lage der Eigenschwingungen kennen. Leider war es mir wegen der zu starken Absorption der Flüssigkeiten nicht möglich, dort Messungen vorzunehmen. Die Lage der Eigenschwingungen wurde deshalb berechnet, wozu die Brechungsexponenten auch im sichtbaren Gebiet möglichst genau bekannt sein mußten.

A. Meßmethode im sichtbaren Spektralbereich.

Das gesamte sichtbare Spektrum gehört für die untersuchten organischen Flüssigkeiten mit einer Ausnahme (Nitrobenzol) zum Durchlässigkeitsgebiet. Es konnte deshalb ohne weitere Schwierigkeiten die bekannte Prismenmethode zur Brechungsexponentenbestimmung verwandt werden. An Stelle der Beobachtung mit dem Fernrohr konnte mit einer Kamera das Spektrum photographiert werden. Aus der beliebig gewählten

[1] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.
[2] Marg. Schmidt, Diss. Marburg 1923.
[3] Chr. Peter, Diss. Marburg 1925.

Stellung des Prismas gegen den einfallenden Strahl. aus dem brechenden Winkel (φ) (etwa 60°) und dem Ablenkungswinkel des Lichtstrahls (δ) kann der Brechungsindex berechnet werden [1]. Da die Rechnungen aber ziemlich langwierig sind, wurden später die meisten Messungen mit einem 25°-Prisma nach der Methode der senkrechten Inzidenz ausgeführt. Für diesen Fall gilt folgende einfache Beziehung (1):

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi}. \qquad (1)$$

Diese bequeme Methode scheint im Durchlässigkeitsgebiet noch nicht die Anwendung gefunden zu haben, die sie verdient. Der Vorteil beruht darauf, daß das Licht aller Wellenlängen das Prisma bis zur zweiten Grenzfläche: Substanz—Luft ungebrochen durcheilt; infolgedessen kann das einmal justierte Prisma seine Stellung während der ganzen Messung unabhängig von der Wahl der Wellenlänge und der Temperatur beibehalten. Dieser Vorteil wird besonders wertvoll bei der photographischen Bestimmung von n, eine Methode, die sich aus verschiedenen Gründen als zweckmäßiger herausstellte. Man kann so mit einer einzigen Aufnahme die Brechungsexponenten des ganzen Spektralbereichs bestimmen. Dabei braucht der Beobachter nach der Justierung sich nur ganz kurze Zeit in der Nähe der Apparatur aufzuhalten, was die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler verringern wird. Tatsächlich haben meine Versuche gezeigt, daß bei guter Übereinstimmung der visuell und photographisch bestimmten Werte der mittlere Fehler bei der photographischen Methode erheblich geringer ist.

Ferner ist es wegen der Chromasie des Auges im blauen Spektralbereich und wegen seiner Unempfindlichkeit im U. V. nicht möglich, Spektrallinien auf das Fadenkreuz scharf einzustellen, und auch mit Hilfe einer Fluoreszenzplatte lassen sich bei den sehr schmalen Spaltbreiten (etwa 20 bis 30 μ) die Messungen nicht genau genug ausführen. Besonders hier ist nach meiner Erfahrung die photographische Methode bei weitem die bessere. Für den roten Spektralbereich wurden die Platten noch besonders sensibilisiert [2].

---

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.

[2] Benutztes Sensibilisierungsbad:

Dest. Wasser	125 ccm	Dicyanin	3,0 ccm
Alkohol (96%)	90–95 „	Pinacyanol	2,7 „
Pinaverdol	2,1 „	Ammoniak	8,0 „
Orthochrom	2,1 „		

Rotempfindlich bis etwa 900 mμ.

Näheres siehe H. George, Das Bandenspektrum des Bariumfluorids. Diss. Bonn 1913.

Für die Untersuchungen stand mir ein großes Spektrometer neuerer Bauart von Fuess (Berlin-Steglitz) zur Verfügung. Die Linsen sind Glasachromate von ungefähr 400 mm Brennweite. Die Ablesung am Limbus (5'-Teilung) geschieht mit Hilfe zweier Mikroskope (A und B), die eine direkte Ablesung von einer Minute und mit Hilfe einer Mikrometerschraube eine Ablesung von einer Sekunde gestatten. Die Exzentrizität des Limbus[1] wurde zu 0,013 mm gemessen, der mittlere Ablesungsfehler für eine Ablesung am Mikroskop A: $\pm$ 2,0", bei B: $\pm$ 2,25". Das Mittel des Schraubenwertes[1] war beim Mikroskop A: 5'1,7" ($\pm$ 0,4"), bei B: 5' 0,6" ($\pm$ 0,4"). Der mittlere zufällige Teilungsfehler des Limbus beträgt $\pm$ 1,4"; ein regelmäßiger Fehler der Teilung war nicht zu erkennen. Für eine gelbe Spektrallinie erreicht der mittlere Fehler einer Einstellung mit dem Fernrohr den Wert $\pm$ 0,6", für höhere Frequenzen (blau und violett) zum Teil erheblich größere Werte. Der mittlere Fehler beim Einstellen des Fadenkreuzes auf sein Spiegelbild bei Gebrauch des Gaußschen Okulars hat wegen seiner geringeren Vergrößerung einen etwas höheren Wert, ungefähr $\pm$ 3". Jedenfalls stellte sich heraus, daß die Fehler des Apparates von geringerer Bedeutung waren als andere störende Einflüsse, insbesondere Temperaturschwankungen.

Auf die Hohlprismen, welche die Firma Leitz (Wetzlar) freundlicherweise zur Verfügung stellte, wurden auf beiden Seiten zwei planparallele, senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten von etwa 8 mm Dicke mit Hausenblase aufgekittet, da es sich zeigte, daß dünnere Platten von dem erstarrten Kitt stark deformiert wurden. In einem Glasstöpsel, der bis in den Strahlengang hinein in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchte, konnte ein Thermoelement (Cu-Konstantan) eingeführt werden, das eine Temperaturbestimmung bis 0,01° C gestattete.

Als Objektiv der Kamera diente die Achromatlinse des Fernrohres. Der Kassettenhalter konnte in einem Schlitten seinen Abstand vom Objektiv meßbar verändern, außerdem eine ablesbare Drehung um seine vertikale Achse ausführen, um etwa auftretende Chromasiefehler der abbildenden Linse zu kompensieren. An der Stelle des Fadenkreuzes im Fernrohr stand hier eine feine Nadel. Die Brennweite (f) der Kameralinse wurde photographisch folgendermaßen bestimmt: Der Spalt wurde einmal mit der Kamera in der Richtung der optischen Achse der Kollimatorlinse und dann unter sehr kleinem ($^1/_2{}^0$) Winkel (δ) hiergegen auf-

[1] Näheres siehe W. Jordan, Vermessungskunde, S. 240 ff. Stuttgart 1877.

genommen; aus δ und aus dem Abstande (d) der Spaltbilder auf der photographischen Platte wurde die Brennweite nach der Formel $\frac{tg\delta}{d} = f$ bei mehreren Messungen auf etwa $\pm$ 0,1 mm genau berechnet.

Als Lichtquelle diente in erster Linie ein He-Rohr, dann Hg-Lampe und ein Cd-Funke. Die Versuchsanordnung für den Funken war die gewöhnliche (durch Resonanzinduktor transformierter Wechselstrom, parallel dem Funken Kapazität). Die Versuche mit dem Na-Licht eines Bunsenbrenners wurde bald aufgegeben, da die Temperatur des Raumes durch die Flamme zu stark beeinflußt wurde.

Der Gang einer Messung im sichtbaren Teile des Spektrums sei für den einfacheren Fall der senkrechten Inzidenz und der Schrägstellung 0° der Kassette hier kurz wiedergegeben. Zuerst wurde der brechende Winkel

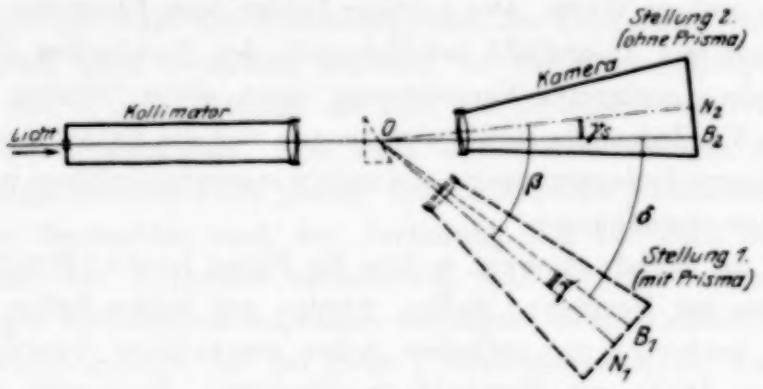


Fig. 1.

des Prismas mit Hilfe des Gaußschen Okulars nach der Repetitionsmethode auf ein bis zwei Sekunden genau bestimmt; dann stellte ich das Fernrohr genau in die Achse des Kollimatorrohres und setze das Prisma auf den Spektrometertisch mit seiner brechenden Kante senkrecht zur Fernrohrachse. Drehte ich nun das Fernrohr genau um den Winkel φ und richtete das Prisma mit seiner zweiten Fläche senkrecht zu dieser Fernrohrstellung, so kam die erste Prismenfläche von selbst senkrecht zur Kollimatorachse zu stehen. Zur Kontrolle dieser Stellung wurde die zweite Prismenfläche mit einem anderen Fernrohr nach der Poggendorffschen Spiegelmethode anvisiert. Hierauf wurde das Fernrohr durch die Kamera ersetzt und die Kamera in Richtung des Spektrums gestellt (Stellung 1) (Fig. 1). Nach einer längeren Zeit des Temperaturausgleiches wurde der Raum wieder betreten und sogleich die Aufnahme vorgenommen. Die Temperatur wurde vor und nach jeder Aufnahme bestimmt. Nach der Aufnahme des Spektrums entfernte ich das Prisma, drehte die Kamera

um einen Winkel (β) ungefähr in die Richtung des Kollimatorrohres (Stellung 2) und nahm das Spaltbild des unabgelenkten Strahles auf Zuletzt wurde nach Entfernung der Kameralinse eine Belichtung der Platte vorgenommen, bei der die nunmehr parallelen Strahlen einen scharfen Schattenriß der Nadel auf die Platte zeichneten, der mir die Lage der Symmetrieachse der Kameralinse anzeigte. Die fertig entwickelte Platte wurde auf dem Zeissschen Komparator auf einige tausendstel Millimeter ausgemessen. Aus den Abständen (e_ν) der Linien von dem Bilde der Nadel und aus der Brennweite (f) konnten die zugehörigen kleinen Winkel (γ_ν) dieser Strahlen gegen die Symmetrieachse der Kameralinse nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \gamma_\nu = \frac{e_\nu}{f}$$

berechnet werden. Ist nun γ_S der Winkel, den der unabgelenkte Strahl mit der Symmetrieachse der Kamera in der Stellung 2 bildet, so gilt für den Ablenkungswinkel δ_ν irgend eines Strahles die folgende Gleichung:

$$\delta_\nu = \beta \mp \gamma_S \pm \gamma_\nu. \qquad (2)$$

Das Plus- oder Minuszeichen besagt nur, ob die Kamera bei ihren Stellungen 1 und 2 über die betreffende Strahlenrichtung zu weit hinausgedreht war (—) oder nicht (+). Zu den Brechungsexponenten selbst kommen wir dann durch unsere frühere Formel (1).

B. Apparatur und Meßmethode im U. V.

Im ultravioletten Strahlungsgebiet zeigen die untersuchten Stoffe merkliche Absorption. Man wendet daher zweckmäßigerweise die Kundtsche Methode der „gekreuzten Prismen" an. Ein Quarzprisma mit großem brechenden Winkel (60°) gab mir Dispersion in horizontaler Richtung, das sehr dünne Flüssigkeitsprisma in vertikaler Richtung. Entfernte ich das Flüssigkeitsprisma, so erhielt ich nur die Ablenkung in der horizontalen Richtung. Aus dem Abstande der beiden Spektren ließ sich der Brechungsindex der Flüssigkeit berechnen. Auf diese Weise ist es möglich, bis zu einer gewissen Grenze auch im Absorptionsgebiet Werte für n zu bekommen. Doch werden sich bei stärkerer Absorption Schwierigkeiten prinzipieller Natur bemerkbar machen.

Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens einer Substanz nach der Prismenmethode ist stillschweigend vorausgesetzt, daß die Ebenen gleicher Phase mit den Ebenen gleicher Amplitude des elektrischen Vektors zusammenfallen. Im Absorptionsgebiet gilt diese Voraussetzung auch für

den Fall der senkrechten Inzidenz keineswegs mehr, da der Lichtweg durch ein Prisma für verschiedene Strahlen ja stets verschieden lang ist. Dieser Umstand macht sich nun in der Abbildung des beleuchteten Spaltes geltend: Statt einer scharfen Linie erhalten wir ein mehr oder weniger verwaschenes Band, was sich leicht erklären läßt. Sehen wir nämlich von der Brechung des Lichtes durch das Prisma ab, so wirkt bei genügend starker Absorption das Prisma wie ein schmaler Spalt, dessen eine Seite durch die Quarzplattenkanten scharf begrenzt ist, dessen andere Seite infolge der Absorption gewissermaßen kontinuierlich abschattiert ist. Die Wirkungen dieses Spaltes sind die obigen Beugungserscheinungen. Prinzipiell ließen sich vielleicht diese störenden Einflüsse beseitigen.

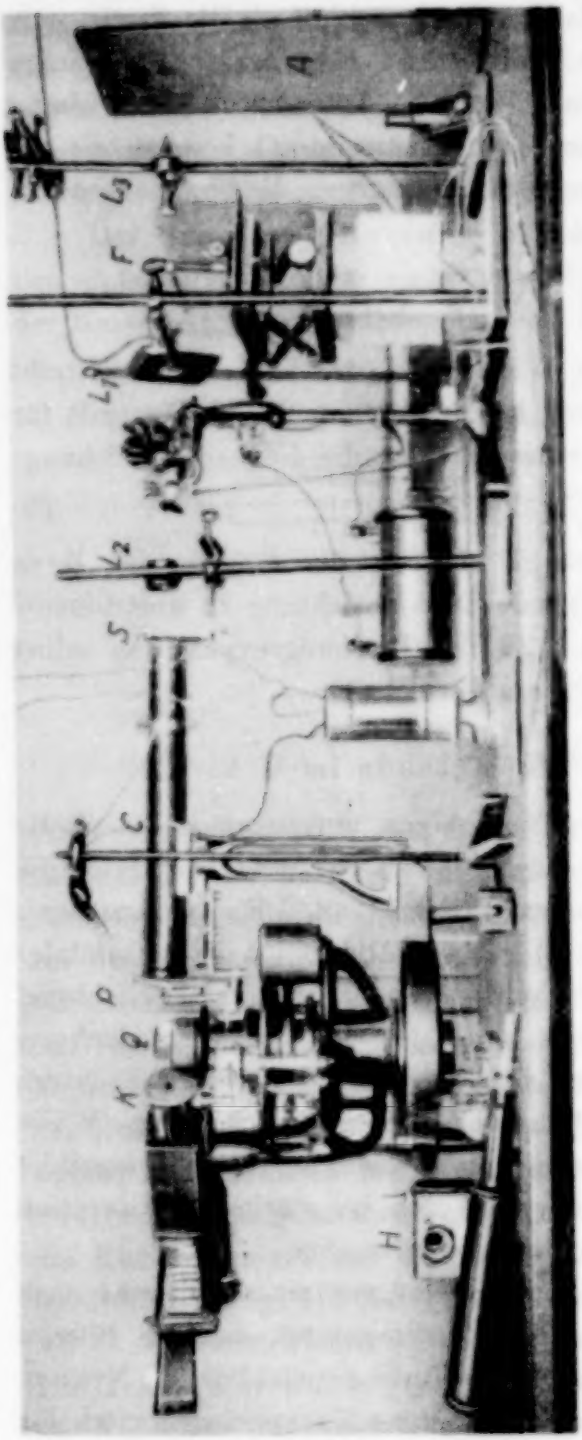


Fig. 2.

Da die Absorption und mit ihr die unangenehmen Beugungserscheinungen nach dem Exponentialgesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{2\pi\varkappa d}{\lambda}} = J_0 \cdot 10^{-kd}$$

mit abnehmender Dicke (d) sich verringern, so muß von einer gewissen Schichtdicke an ihr Einfluß praktisch unwirksam werden; so z. B. wenn d an der Basis des Prismas kleiner als $1/k$ geworden ist. Jedoch müßten bei einigermaßen starker Absorption die Dicke und damit der brechende Prismenwinkel so klein gewählt werden, daß infolgedessen die

übereinanderliegenden Spektren sehr nahe zusammenkämen, und zwar um so enger, je kleiner die Brennweite der Kameralinse ist. Ferner ist zu bedenken, daß selbst sehr gut korrigierte Linsen einen sehr engen Spalt stets etwas verbreitert abbilden, weil es keine ideale Abbildung gibt. Die Abbildungsfehler der benutzten Objektive werden also der Verkleinerung von φ in praxi eine untere Grenze setzen, unterhalb welcher die erreichbare Genauigkeit wieder abnehmen wird. Für meine Apparatur lag das Optimum der Genauigkeit bei stärkerer Absorption je nach dem Brechungsindex für φ zwischen 20′ und 30′. Doch ist es nach meiner Ansicht möglich, durch Vergrößerung der Brennweiten und noch bessere Korrektion der Linsen etwas weiter zu kommen, als es mir mit den mir zur Verfügung stehenden Quarzflußspatachromaten gelang.

Was die Apparatur für die Aufnahmen im Ultraviolett angeht, so ist sie in vieler Hinsicht dem früheren Aufbau ähnlich. Der Strahlengang ist, wie aus nebenstehendem Bilde (Fig. 2) hervorgeht, kurz folgender: Das Bild eines Funkens (F) wird mit Hilfe der beiden Quarzlinsen (L_1 und L_2) auf den Spektrometerspalt (S) geworfen. Das Licht verläßt dann den Kollimator (C) parallel und wird durch das Flüssigkeitsprisma (P) und das Quarzprisma (Q) dispergiert, um dann durch die Kameralinse (K) auf der photographischen Platte in ein Spektrum vereinigt zu werden. Das Spektrometer war das gleiche geblieben. Statt der Glasachromate wurden Quarzflußspatachromate mit größerer Brennweite (etwa 480 mm) benutzt. Den wie früher etwa 30 μ breiten Spalt legte ich horizontal und wählte ihn recht kurz. Da aber trotzdem sich benachbarte Linien des Spektrums auf der Platte überdecken würden, überbrückte ich den Spektrometerspalt mit einem sehr feinen Draht, so daß ich nun auch sich teilweise überdeckende Spaltbilder auf der Platte noch trennen konnte.

Zwischen Kollimator und dem eigentlichen Prismentisch stand das dünne Flüssigkeitsprisma. Es wurde aus zwei planparallelen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten gebildet, zwischen denen auf der einen Seite ein Stück Glimmer gelegt war. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, pressen die beiden Messingbügel B durch die Schrauben S die Quarzplatten Q an die obere Schiene A; diese hat auf beiden Seiten zwei nach außen weisende Vorsprünge C, die beim Anziehen der Schrauben S selbsttätig die Quarzplatten aufeinanderdrücken. Von oben her konnte mit Hilfe der Schraube M die Blende D alles schädliche Licht beseitigen. Am unteren Rande der Platten sorgte eine Klemme K dafür, daß die Platten auch unten fest lagen. Sollte das Prisma gefüllt werden, so wurde

in den Trog T Flüssigkeit gebracht, die dann bei den kleinen Winkeln kapillar in die Höhe gezogen wurde, wie man aus dem Bilde ersehen kann. Das ganze Gestell konnte durch die drei Justierschrauben J in jede beliebige Lage gebracht werden. Für leicht verdunstende Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff) wurde über das ganze Flüssigkeitsprisma die Blechhülle H (Fig. 2) mit zwei Quarzfenstern übergestülpt.

Bei dieser Anordnung war es mir möglich, weiter ins Absorptionsgebiet zu kommen, als es F. F. Martens[1] mit seinem Biprisma gelang.

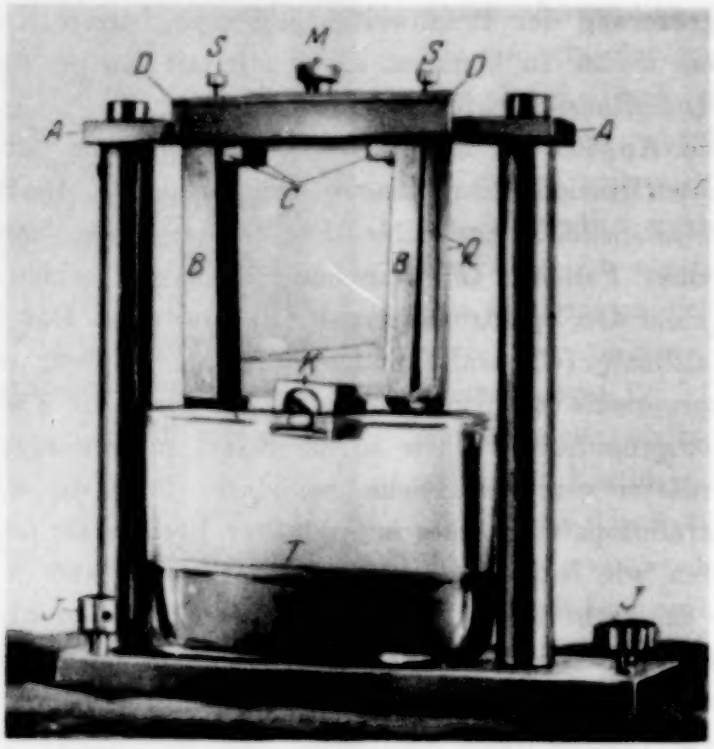


Fig. 3.

Denn dort hatte das Licht auch an der dünnsten Stelle noch eine Schicht von einigen hundertstel Millimetern zu durchdringen. Neben meinem Prisma tauchte, in ein Röhrchen eingeschlossen, das Thermoelement in die Flüssigkeit. Bei der geringeren Genauigkeit dieser Messungen spielte der Einfluß der kleinen Temperaturschwankungen nicht mehr die Rolle wie im sichtbaren Gebiet. Das zweite Prisma, das eine starke Dispersion in horizontaler Richtung verursachte, war ein Quarzdoppelprisma. Die Kamera war die gleiche geblieben. Die Brennweite der Quarzflußspatachromaten wurde ebenfalls auf photographischem Wege bestimmt.

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.

Diese Linsen waren hinsichtlich der Chromasie gut, aber in bezug auf die sphärische Aberration schlecht korrigiert. Es war deshalb dringend erforderlich, den Durchmesser der Linsen (40 mm) auf 10 mm abzublenden, um ein brauchbareres Bild des Spaltes zu bekommen. Durch die relative Verbreiterung des Spaltbildes wurde die Meßgenauigkeit nicht unbeträchtlich herabgesetzt, und insbesondere war es deshalb nicht möglich, zu noch kleineren brechenden Winkeln überzugehen, wie ich oben bereits auseinandergesetzt habe.

Als Lichtquellen wurden diesmal der Bogen einer Hg-Lampe und die Funkenspektren der Elemente: Cd, Al, Zn und Cr verwendet. Um ein schnelles Auswechseln der Elektroden zu erleichtern, war in der dem Spektrometer abgewandten Richtung eine Linse L_3 (siehe Fig. 2) angebracht, die das Bild des Funkens auf den Schirm A warf; wenn das Bild des Funkens auf die Marke M fiel, befand sich der Funke an der justierten Stelle.

Der Gang einer Messung war ähnlich dem im sichtbaren Gebiet. Nachdem zunächst der kleine brechende Winkel (φ) bei 10- bis 20 maliger Repetition auf ein bis zwei Sekunden genau bestimmt war, wurde das leere Flüssigkeitsprisma auf senkrechte Inzidenz und horizontale Lage

Fig. 4.

der brechenden Kante und das Quarzprisma auf dem Prismentisch auf Minimum der Ablenkung und senkrechte Lage seiner brechenden Kante eingestellt. Das Fernrohr wurde dann durch die Kamera ersetzt und mit allen Lichtarten die Platte belichtet. Es war dadurch die Lage der in vertikaler Richtung unabgelenkten Strahlen bestimmt; denn die planparallelen Quarzplatten können in keiner Lage eine Richtungsänderung bewirken. Füllte ich jetzt das Prisma und machte mit denselben Lichtquellen bei gleicher Kamerastellung eine Aufnahme, so traten auch in vertikaler Richtung um so stärkere Abweichungen auf, je größer der Brechungsexponent war. Als Erläuterung diene Fig. 4.

Die Platte wurde schließlich in horizontaler Richtung zur Identifizierung der Wellenlängen der einzelnen Linien ausgemessen, während die endgültigen Werte für die Wellenlängen den Tabellen aus „Kaysers Handbuch der Spektroskopie“ entnommen wurden. Dann wurden möglichst genau die Abstände (d_r) der beiden Spektren mehrmals gemessen und aus den Messungen das Mittel gezogen, wodurch eine relativ große

Genauigkeit erreicht werden konnte. Ist f die Brennweite der Kameralinse, so gelten für die Ablenkungswinkel δ_ν folgende Formeln:

$$n_\nu = \frac{\varphi + \delta_\nu}{\varphi}, \tag{3}$$

oder

$$\delta_\nu = \varphi\,(n_\nu - 1) \tag{3a}$$

und

$$d_\nu = f\,\delta_\nu, \tag{4}$$

also

$$d_\nu = k\,(n_\nu - 1),$$

oder

$$\lg d_\nu = \lg k + \lg (n_\nu - 1), \tag{5}$$

wenn man bei den kleinen Winkeln mit genügender Annäherung — der Fehler würde sich in der fünften Dezimale bemerkbar machen — statt des sin bzw. tg den Winkel selbst setzt.

Hat man den Wert für k für eine Linie bestimmt, so können die anderen Werte für n nach der letzten Gleichung (5) gefunden werden. Berücksichtigt man schließlich die Veränderlichkeit von f für Strahlen, die unter kleinem Winkel (ε) gegen die optische Achse der Kameralinse verlaufen, in der Formel:

$$f' = \frac{f}{\cos \varepsilon}, \tag{6}$$

so gilt dann schließlich folgende Beziehung (7):

$$\lg d_\nu - \lg k - C = \lg (n_\nu - 1), \tag{7}$$

wo $C = \lg f' - \lg f$ aus den Proportionalitätstabellen der Logarithmentafel[1] sogleich entnommen werden kann. Auf diese Weise wurden die Werte für den Brechungsexponenten im Ultravioletten berechnet.

Ehe ich die Resultate der Messungen wiedergebe, will ich in Kürze auf ihre Fehler und dann auf die Art der Berechnung der optischen Konstanten eingehen.

Im sichtbaren Spektralgebiet beträgt der mittlere Fehler von n durchschnittlich zwei bis drei Einheiten der fünften Dezimalen für den Endwert, den ich als arithmetisches Mittel aus den auf $+ 20^0$ C reduzierten Brechungsexponenten[2] erhielt. Da die Temperatur bei den einzelnen Messungen verschieden war, war eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Brechungsvermögens unbedingt erforderlich. Das Zimmer wurde hierzu

[1] Es wurde stets die siebenstellige Tafel von Schrön gebraucht.

[2] Die nachstehenden Brechungsexponenten im sichtbaren Spektralbereich sind sämtlich auf $+ 20^0$ C reduziert.

mehrere Stunden vor der Aufnahme stark (auf etwa 27° C) geheizt und die Aufnahme erst nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes vorgenommen. Aus der Differenz der Brechungsexponenten und der Temperaturen der verschiedenen Messungen konnte der Temperaturkoeffizient für die einzelnen Linien leicht errechnet werden. Die erhaltenen Werte wurden graphisch (als Funktion von der Wellenlänge λ) aufgetragen und interpoliert, wie Fig. 5 z. B. zeigt.

Mit Hilfe dieser interpolierten Werte errechnete ich die reduzierten Brechungsexponenten und aus ihren Abweichungen den mittleren Fehler des Endresultates. Die Ursache dieses Fehlers dürfte in erster Linie wohl in einer noch nicht ganz beseitigten Temperaturinkonstanz oder in leicht auftretenden kleinen Temperaturgefällen zwischen Glas und Flüssigkeit zu suchen sein; eine Temperaturdifferenz von mehreren hundertstel Celsiusgraden würde den Fehler bereits erklären.

Im Ultravioletten ist der mittlere Fehler ungefähr zehnmal so groß wie im sichtbaren Gebiet, also einige Einheiten der vierten Dezimalen; im Bereiche merklicher Absorption erhöht er sich auf eine oder mehrere Einheiten der dritten Dezimalen, und zwar um so mehr, je breiter die Linie infolge der Absorption geworden ist. Diese Abweichungen sind hauptsächlich auf Fehler beim Ausmessen der photographischen Platte zurückzuführen. Der Einfluß der Temperatur ist demgegenüber zu vernachlässigen. In den Gebieten stärkerer Absorption war, wie meine Versuche ergaben, eine Bestimmung der Brechungsexponenten nicht möglich. Ein Extrapolieren der gefundenen Brechungsindexkurve ist nicht statthaft, weil im U. V. im Gegensatz zum Ultrarot der Dämpfungsfaktor (g) sehr bald einen entscheidenden Einfluß auf die n-Kurve erlangt. Aus den Messungen an schwachen Absorptionsstreifen, sowie aus theoretischen Erwägungen wissen wir, daß n vor den Eigenschwingungen seinen größten Wert erreicht, um dann schnell abzusinken. Zur Beantwortung unserer Frage, ob im kurzwelligen Spektrum vor allem die Differenz der Brechungsexponenten für das Zustandekommen von selektiver Reflexion an der Grenzschicht zweier Medien maßgebend sei, müssen wir also mindestens

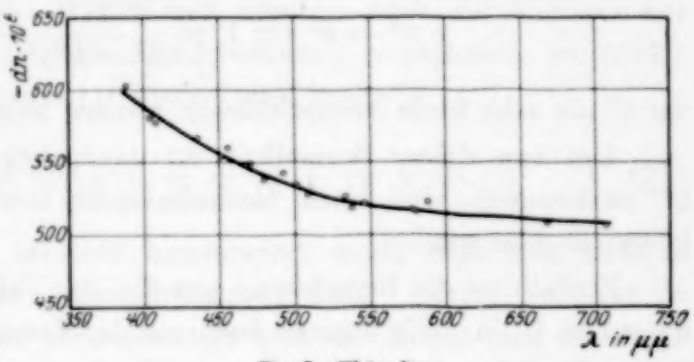


Fig. 5. Chinolin.

die Lage der Eigenschwingungen kennen. Für ihre Berechnung fällt nun erschwerend ins Gewicht, daß die Absorptionsgebiete im U. V. relativ sehr breit sind und infolgedessen die Brechungsexponenten nur in größerer Entfernung vom Absorptionsmaximum gemessen werden konnten. Auch war es bei keinem der untersuchten Stoffe möglich, jenseits der vorhandenen starken Eigenschwingungen ein eventuelles Ansteigen der n-Kurve (auf den Wert 1) zu beobachten; offenbar liegen bei allen Stoffen noch weitere starke Eigenschwingungen jenseits des Quarzvioletts.

Die Formel, die wir unseren Berechnungen zugrunde legen, ist die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel (8):

$$n^2 = M + \sum_{\nu} \frac{M^{(\nu)} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^{(\nu)2}}. \tag{8}$$

Im Absorptionsgebiet gilt die folgende Formel (9):

$$n^2 - \varkappa^2 = 1 + \frac{M' (\lambda^2 - \lambda'^2) \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda'^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \tag{9}$$

wo $\varkappa^2$ als sehr klein vernachlässigt werden konnte.

Um von dieser Formel (8) zu den unbekannten Gliedern M, $M^{(\nu)}$, $\lambda^{(\nu)}$ zu kommen, sind noch mathematische bzw. rechnerische Schwierigkeiten zu überwinden.

Einfach ist die Berechnung nur für den Fall einer Eigenschwingung im nahen U. V. Wir können dann aus der Formel (8) in ganz elementarer Weise die folgenden Gleichungen (10a, b, c) entwickeln:

$$\lambda'^2 = \frac{\lambda_3^2 (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - \lambda_2^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}, \tag{10a}$$

wo

$$C = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_3^2 - n_1^2}$$

ist. Ferner ist

$$M' = \frac{(n_3^2 - n_1^2)(\lambda_1^2 - \lambda'^2)(\lambda_3^2 - \lambda'^2)}{\lambda'^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)} \tag{10b}$$

und

$$M = n_2^2 - M' \frac{\lambda_2^2}{\lambda_2 - \lambda'^2}. \tag{10c}$$

Es sind n_1, n_2, n_3 die zu den Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 gehörigen Brechungsexponenten.

Dieser Sonderfall tritt jedoch selten ein, im allgemeinen werden wir auf die Formel (8) zurückgreifen müssen.

Das Glied $\sum_{\nu} \frac{M^{(\nu)}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^{(\nu)2}}$ stellt eine Anzahl von Hyperbeln mit den Mittelpunkten λ', λ'', λ''' ... dar, wenn wir als Abszissenmaßstab $1/\lambda^2$ wählen. Es wäre für die Rechnung eine außerordentliche Erleichterung, wenn man diese Hyperbelmittelpunkte aus Absorptionsmessungen erschließen könnte. Leider liegen über die untersuchten Stoffe nur für Benzaldehyd und Acetophenon Messungen[1] vor. Aus den Durchlässigkeitsmessungen von Chr. Peter[2] lassen sich keinerlei Schlüsse über die Lage der Eigenschwingungen ziehen, da seine Durchlässigkeitskurve bei beginnender Absorption sehr bald auf den Wert Null sinken. Ist man genötigt, zwei oder mehr Absorptionsstreifen unbekannter Lage anzunehmen, so werden die Schwierigkeiten, die sich einer rein analytischen Auflösung der Gleichungen entgegenstellen, wieder fast unüberwindlich.

Auch eine Ausgleichung der gefundenen Brechungsexponenten stößt auf große Schwierigkeiten. Wollte man nämlich nach der Methode der kleinsten Quadrate diese Ausgleichungsrechnung vornehmen, so müßte man die Formel in eine Reihe („Cauchysche Reihe“)

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6} + \frac{e}{\lambda^8} + \cdots \qquad (11)$$

entwickeln, die aber sehr schlecht konvergiert, wenn man sich nicht in großer Entfernung von der Eigenschwingung hält. Dieser Umstand ist wohl nicht immer genügend berücksichtigt worden. Bricht man die Reihe zu früh ab, wie meistens angegeben wird nach dem dritten Gliede (λ^6), so gilt keineswegs mehr die Beziehung (12):

$$\frac{c}{b} = \frac{d}{c} = \frac{e}{d} = \frac{f}{e} = \cdots = \lambda'^2. \qquad (12)$$

Man bekommt folglich dann falsche Resultate für λ' (mitunter negative Werte!). Selbst in diesem einfachen Falle darf also die Cauchysche Reihe nur sehr mit Vorsicht angewendet werden; in komplizierteren Fällen mit mehreren Eigenschwingungen ist sie völlig unzureichend, ein Resultat, welches mir von Herrn Prof. Madelung auf Grund eigener Erfahrungen bestätigt werden konnte. Aus diesem Grunde wurde auf eine Ausgleichung der Werte für n verzichtet. Die Berechnungen der Eigenschwingungen wurden vielmehr durch ein kombiniertes graphisch-rechnerisches Verfahren durchgeführt, das der Eigenart eines jeden Stoffes angepaßt wurde.

---

[1] V. Henry, Études de photochimie, Paris 1919.
[2] Chr. Peter, Diss. Marburg 1925.

C. Ergebnisse und Tabellen.

1. Benzaldehyd. Wie aus dem starken Abfall der Dispersionskurve nach längeren Wellenlängen hin zu schließen ist, hat der Benzaldehyd im U. V. mindestens eine starke Eigenschwingung. Berechnet man nach der Formel (15 a) die Lage dieser Eigenschwingung, so kommt man zu folgenden Ergebnissen: Wähle ich zwei Brechungsexponenten aus dem sichtbaren Gebiet beliebig, aber fest, so erhalte ich eine scheinbare Abhängigkeit der Lage der Eigenschwingung von der Wahl des dritten Punktes, den ich aus dem U. V. entnehme. Die Abhängigkeit wird in einer Kurve dargestellt, die sich anscheinend einem Grenzwert nähert (hier etwa 200 mμ), wenn der variable dritte Punkt möglichst weit nach großen Wellenlängen wandert. Auf diese Weise bekommen wir einen ungefähren Wert für die Lage der Haupteigenschwingung — vorausgesetzt, daß diese bei weitem am stärksten ausgebildet ist. Berechnet man nun nach den Formeln (10 b) und (10 c) die Werte für M und M' und dann rückwärts die Brechungsindizes auch für die anderen Wellenlängen, so treten natürlich systematische Abweichungen im U. V. zwischen den beobachteten ($n_{\text{beob.}}$) und berechneten Werten auf. Man kommt aber zu falschen Resultaten, wenn man diese Differenzen $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ als Einfluß einer neuen Eigenschwingung definiert. Bestimmt man nämlich für die vermeintliche zweite Eigenschwingung M'' und λ'', so lassen sich die beobachteten Brechungsindizes keineswegs durch die Formel:

$$n^2_{\text{beob.}} = M + \frac{M'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} + \frac{M''\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda''^2}$$

reproduzieren.

Für den Benzaldehyd konnte aus den Absorptionsmessungen von Henry die Lage der anderen Eigenschwingungen in engen Grenzen bestimmt werden. Diese Messungen gehen nur bis 215 mμ, so daß aus ihnen die Lage der Haupteigenschwingung nicht ersichtlich ist. Aus wiederholten Berechnungen, bei denen die Lage der einzelnen Eigenschwingungen um einige mμ variiert wurde, ergaben sich schließlich die wahrscheinlichsten Werte für M, M', M'', M''' und λ', λ'', λ'''; aus diesen Werten berechnete ich dann nach der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel die Brechungsexponenten. Die Differenz $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ wies auf eine sehr schwache Eigenschwingung bei 331 mμ, die in der Dispersionskurve kaum zu erkennen war, aber durch die Henryschen Absorptionsmessungen unzweideutig bestätigt wurde. Für diese Eigenschwingung mußte auch der Dämpfungsfaktor (g) [Gleichung (9)] berechnet werden, da sonst die

reproduzierte Dispersionskurve in dieser Eigenschwingung unstetig würde. Nach der Formel (13):

$$g = \frac{\lambda'^3}{\lambda_{\min}^2} - \lambda' = \lambda' - \frac{\lambda'^3}{\lambda_{\max}^2} \quad (13)$$

wurde $g = 0{,}009\,12$ berechnet; doch möchte ich diesem Werte (g) keine große Bedeutung beilegen. Bei Berücksichtigung dieser Eigenschwingung ergaben sich schließlich folgende Werte für die optischen Konstanten:

$M = 1{,}562\,28$	$\lambda^0 =$ sehr klein
$M' = 0{,}000\,144$	$\lambda' = 0{,}331\ \mu$
$M'' = 0{,}033\,63$	$\lambda'' = 0{,}280\ \mu$
$M''' = 0{,}087\,54$	$\lambda''' = 0{,}240\ \mu$
$M^{IV} = 0{,}615\,0$	$\lambda^{IV} = 0{,}180\ \mu$
$\sum_\nu M^{(\nu)} = n_\infty^2 = 2{,}298\,60$	$g = 0{,}009\,1$

Die Werte für M, M' usw. können bei einer Variation von $\lambda'\,\lambda''\ldots$ um einige mμ bereits in der dritten Stelle stark schwanken, jedoch bleibt ihre Summe fast vollständig konstant. Der große Wert der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 17{,}7$ (nach Drude) beweist, daß im Ultrarot noch starke Absorptionsstreifen liegen müssen, die Coblentz tatsächlich gefunden hat. Ihr Einfluß konnte unberücksichtigt gelassen werden, da sie sehr weit vom sichtbaren Gebiet entfernt liegen (der erste bei etwa 6μ).

Ferner sind auch im U. V. bei sehr kleinen Wellenlängen stärkere Eigenschwingungen zu erwarten, wie das konstante Glied $M > 1$ andeutet. Ich möchte auch darauf hinweisen, daß es keineswegs als unbedingt feststehend angesehen werden darf, daß z. B. der berechnete Streifen bei 180 mμ mit der Intensität $M = 0{,}615$ auftreten wird, wenn man in dieser Gegend Dispersions- oder Absorptionsmessungen anstellen würde. Er kann vielmehr bei genauerer Betrachtung sich in eine Anzahl Streifen auflösen, deren Einfluß auf das von mir untersuchte Gebiet sich dann allerdings zu jenen berechneten Größen zusammensetzen würde. Ein Beweis dafür ist die befriedigende Übereinstimmung zwischen den mit den optischen Konstanten berechneten und den beobachteten Brechungsexponenten, die im sichtbaren Gebiet (siehe Tabelle 1) bis auf eine Einheit der vierten, im U. V. der dritten Dezimalen erfüllt ist. [Das Absinken der beobachteten Werte unter den Wert der berechneten im äußersten

* $\lambda_{\max}$ bzw. $\lambda_{\min}$ sind die Wellenlängen, bei denen n sein Maximum bzw. Minimum hätte, wenn nur diese Eigenschwingung vorhanden wäre.

U. V. ($\lambda < 300\,m\mu$) ist der nicht berücksichtigten Dämpfung der 280-$m\mu$-Eigenschwingung zuzuschreiben.]

Wenn auch die Untersuchung eines umfassenderen Spektralgebietes kleine Änderungen der optischen Konstanten ergeben könnte, so scheint mir doch folgendes mit großer Sicherheit festzustehen: die im nahen U. V. stärkste Eigenschwingung bei $240\,m\mu$ verursacht das Auftreten von selektiver Reflexion bei 250 bis $260\,m\mu$, das Chr. Peter bei der mit Quarz überdeckten Substanz nachweisen konnte. Wie aus den Kurven hervorgeht (Fig. 6), stimmen die Brechungsexponenten von Quarz und Benzaldehyd im Sichtbaren der Größenordnung nach ziemlich überein, divergieren aber stark im U. V.; und dieser Unterschied wird sich bei Annäherung an $240\,m\mu$ stets weiter vergrößern, bis der Einfluß des Dämpfungsgliedes dieser Eigenschwingung den Brechungsindex für den Benzaldehyd verkleinert. Gerade die Tatsache, daß das Reflexionsmaximum bei größeren Wellenlängen als die Eigenschwingung liegt, beweist die Richtigkeit unserer Behauptung, daß im U. V. die Differenz der Brechungsexponenten zweier Medien für das Auftreten von selektiver Reflexion ausschlaggebend ist. Daß Chr. Peter nicht ein weiteres Auftreten von Reflexion im äußersten U. V. ($\lambda < 200\,m\mu$) beobachtete, liegt wohl daran, daß seine Lichtquelle (Wasserfunke) dort keine genügende Intensität mehr hatte.

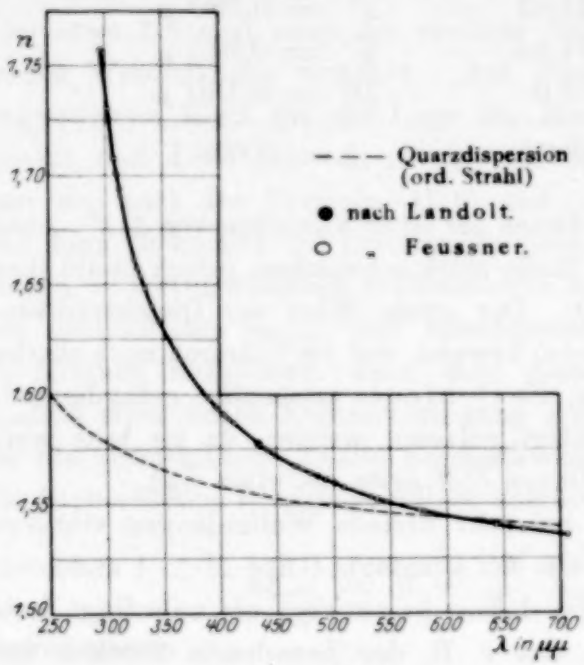


Fig. 6. Benzaldehyd.

2. Schwefelkohlenstoff. Schon lange war für Schwefelkohlenstoff ein Absorptionsstreifen bei $323\,m\mu$ bekannt. Die ersten Dispersionsmessungen im U. V. führte F. F. Martens[1] mit Hilfe seines Quarzbiprismas aus, wobei es ihm jedoch wegen des relativ großen brechenden Winkels ($1^0\ 10'$) nicht gelang, Brechungsexponenten im Innern des Absorptionsstreifens zu bestimmen. Desgleichen war es erst recht nicht Flatow[2]

[1] F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 601, 1901.
[2] E. Flatow, ebenda **12**, 85, 1903.

möglich, dort Messungen auszuführen, da er einen brechenden Winkel von 30° benutzte. In neuerer Zeit haben Bruhat und Pauthenier[1] Dispersions- und quantitative Absorptionsmessungen durchgeführt. Während es ihnen

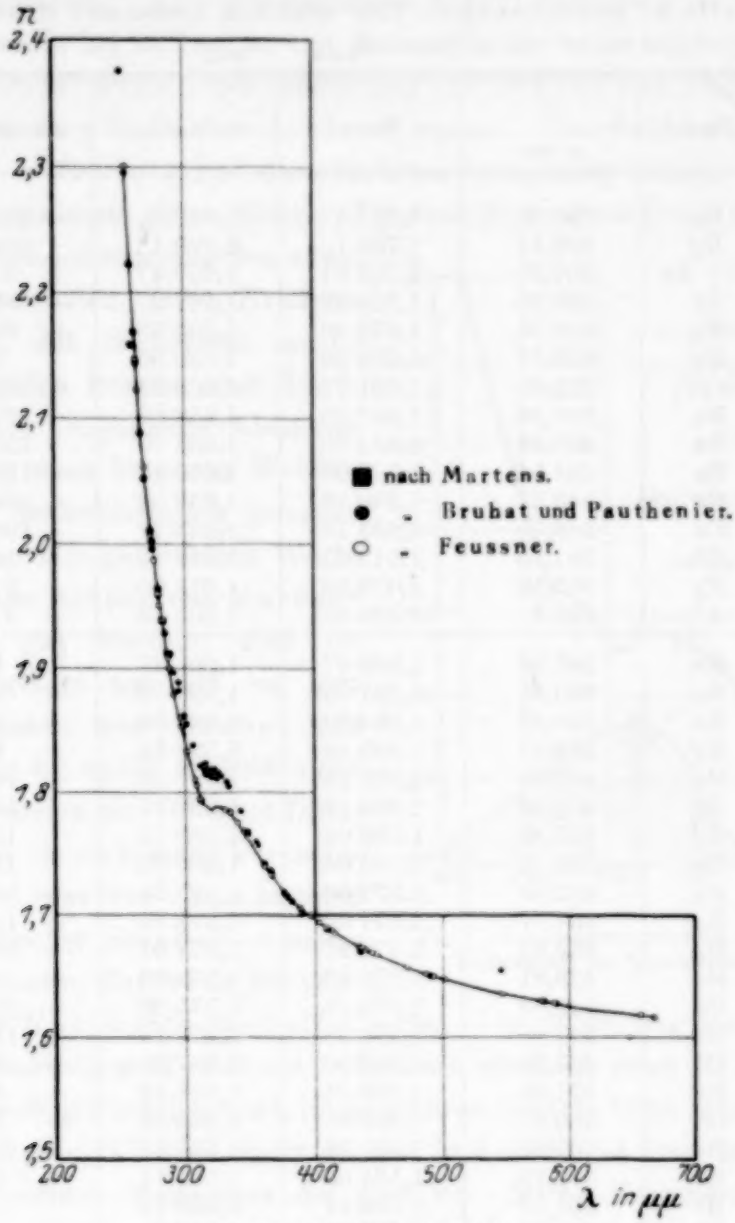


Fig. 7. Schwefelkohlenstoff.

glückte, innerhalb des Absorptionsstreifens den Extinktionskoeffizienten zu messen, konnten sie den Verlauf der Dispersionskurve dort nicht genauer verfolgen, weil ihre Werte für n um 10 bis 20 Einheiten der dritten

[1] G. Bruhat und M. Pauthenier, Journ. de phys. **6**, 36, 287, 1923.

Dezimale vollkommen regellos schwankten. Mit Hilfe der oben beschriebenen Versuchsanordnung und unter Verwendung von sehr kleinen (15′ bis 20′) brechenden Winkeln gelang es mir, innerhalb dieses Streifens die Brechungs-

Tabelle 1. Benzaldehyd. (Die optischen Konstanten siehe S. 702.)
$\Delta n = n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$\Delta n \cdot 10^5$	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Hg	296,76	1,757 4	1,759 0	— 160	—
2	Hg	302,17	1,730 1	1,729 13	+ 101	—
3	Al + Zn	307,70	1,707 61	1,707 47	+ 14	—
4	Al	309,29	1,701 22	1,702 27	— 95	—
5	Hg	312,58	1,693 49	1,692 55	— 92	—
6	Hg	313,17	1,690 90	1,690 90	0	—
7	Cd (2)	325,69	1,661 71	1,663 03	— 131	—
8	Zn	328,24	1,657 35	1,658 62	— 127	—
9	Zn	330,28	1,654 46	1,655 70	— 124	—
10	Zn	334,54	1,648 98	1,650 18	— 120	—
11	Cd	340,37	1,640 18	1,642 04	— 186	—
12	Cd	346,70	1,633 13	1,634 17	— 104	—
13	Cd	361,15	1,619 65	1,619 41	+ 14	—
14	Hg	365,52	1,615 96	1,615 65	+ 31	—
15	Al	395,3	1,595 65	1,595 23	+ 42	—
16	He	388,88	1,598 97	1,598 97	0	552
17	Hg	390,85	1,597 99	1,598 03	— 4	550
18	He	396,49	1,594 56	1,594 58	— 2	546
19	Hg	398,41	1,593 46	1,593 54	— 8	543
20	He	402,65	1,591 19	1,591 29	— 10	541
21	Hg	404,68	1,590 17	1,590 27	— 10	539
22	Hg	407,80	1,588 64	1,588 74	— 10	537
23	He	412,11	1,586 64	1,586 75	— 11	532
24	Hg	433,95	1,577 60	1,577 71	— 11	516
25	Hg	434,77	1,577 32	1,577 42	— 10	515
26	Hg	435,84	1,576 91	1,577 01	— 10	515
27	He	438,81	1,575 90	1,575 96	— 6	512
28	Cd	441,32	1,574 89	1,575 09	— 20	511
29	He	447,15	1,573 85	1,573 16	— 11	507
30	Cd	467,82	1,566 96	1,567 05	— 9	496
31	He	471,33	1,566 04	1,566 12	— 8	495
32	Cd	480,01	1,563 85	1,563 92	— 7	490
33	Hg	491,60	1,561 26	1,561 32	— 6	486
34	He	492,19	1,561 03	1,561 11	— 8	486
35	He	501,57	1,559 11	1,559 11	0	482
36	Cd	508,58	1,557 70	1,557 71	— 1	479
37	Cd	533,81	1,553 22	1,553 20	+ 2	479
38	Cd	537,91	1,552 58	1,552 57	+ 1	469
39	Hg	546,08	1,551 35	1,551 31	+ 4	467
40	Hg	576,95	1,547 16	1,547 14	+ 2	459
41	Hg	579,06	1,546 92	1,546 88	+ 4	459
42	He	587,57	1,545 93	1,545 88	+ 5	457
43	Cd	643,85	1,540 38	1,540 37	+ 1	446
44	He	667,82	1,538 50	1,538 50	0	439
45	He	706,52	1,535 88	1,535 72	+ 15	433

exponenten auf etwa $\pm 0{,}0008$ genau zu bestimmen[1]. Die einzelnen Messungen schwanken naturgemäß um einen etwas größeren Betrag, doch ist auch aus jeder von ihnen der ungefähre Gang der Brechungsindexkurve deutlich ersichtlich. Augenscheinlich (s. Fig. 7) haben wir es mit einer kleinen Anomalie bei 323 mμ zu tun, die auch in der unten wiedergegebenen Kurve (Fig. 8) für $\varkappa$ (nach den Messungen von Bruhat und Pauthenier) genau an derselben Stelle zum Ausdruck kommt. Das Gebiet des steilsten Abfalls der n-Kurve (also der stärksten Anomalie) stimmt mit dem Absorptionsmaximum genau überein. Daneben ist wohl noch eine wesentlich geringere Eigenschwingung bei etwa 315 mμ zu erwarten, deren Existenz zwar nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, aber durch das wesentlich langsamere Absinken der $\varkappa$-Kurve nach kürzeren Wellenlängen sehr wahrscheinlich gemacht ist. Die von mir gefundenen Werte für n stimmen mit den von Martens gemessenen gut überein, aber im Absorptionsgebiet weichen sie von den Ergebnissen von Bruhat und Pauthenier bis zu 30 Einheiten der dritten Dezimalen ab. Ob diese Differenz von den verschiedenen Versuchstemperaturen oder von einem anderen Grade chemischer Reinheit — meine Substanzen waren durchweg die reinsten, die von Kahlbaum zu erhalten waren — herrührt, mag unentschieden bleiben. Immerhin muß es etwas bedenklich stimmen, wenn die Messungen der französischen Forscher auch im sichtbaren Gebiete trotz ihres größeren Prismenwinkels (41°) sich nicht so gut in eine Kurve einordnen lassen, wie es bei meinen Messungen der Fall ist. Meine Messungen stimmen ferner auch mit den wenigen von Flatow im U. V. bestimmten Werten bis auf einen konstanten Faktor gut überein, der durch die verschiedenen Versuchstemperaturen zu erklären ist.

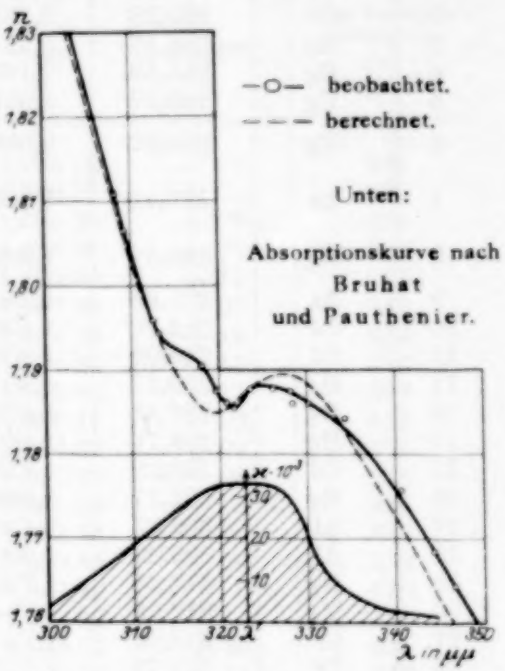


Fig. 8. Brechungsexponenten von Schwefelkohlenstoff im Absorptionsgebiet.

In Fig. 8 ist ebenfalls die berechnete Brechungsexponentenkurve mit eingezeichnet. Die Berechnung der optischen Konstanzen für CS_2 stellte

[1] Sehr zustatten kamen mir auch die zahlreichen sehr lichtstarken Linien des Cr-Funkens, den die anderen Beobachter noch nicht verwendet hatten.

Tabelle 2. Schwefelkohlenstoff.

$M = 1{,}010\,237\,7$ $\quad \sum M = n_\infty^2 = 2{,}508\,974\,7$

$M' = 0{,}009\,248\,3$ $\quad \lambda' = 0{,}323\,\mu$

$M'' = 0{,}332\,139\,8$ $\quad \lambda'' = 0{,}242\,\mu$

$M''' = 1{,}157\,347\,9$ $\quad \lambda''' = 0{,}140\,\mu$

$D = 2{,}5661 - 90249\ (t - 20^0\,C)$ *.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^4$	n-Werte ** anderer Beobachter
1	Cd	257,31	2,3009	2,3485	— 476	
2	Co	263,23	2,1581	2,1799	— 218	
3	Hg	264,27	2,1473	2,1562	— 089	
4	Hg	265,53	2,1233	2,1344	— 111	
5	Hg	269,97	2,0615	2,0648	— 037	
6	Hg	274,87	2,0067	2,0067	0	M 2,009 F 2,00474
7	Zn	277,11	1,9866	1,9838	+ 28	M 1,989 B 1,987
8	Hg	280,37	1,9606	1,9565	+ 41	M 1,965 B 1,960
9	Al	281,64	1,9509	1,9466	+ 43	
10	Cd	283,70	1,9381	1,9315	+ 66	M 1,938
11	Cd	288,09	1,9088	1,9029	+ 59	M 1,912
12	Hg	289,37	1,9006	1,8953	+ 53	B 1,911
13	Hg	292,55	1,8792	1,8777	+ 15	B 1,897
14	Hg	296,76	1,8607	1,8568	+ 39	B 1,883
15	Cd	298,08	1,8539	1,8507	+ 32	
16	Hg	302,17	1,8336	1,8329	+ 07	
17	Al	308,23	1,8109	1,8096	+ 13	
18	Al	309,29	1,8066	1,8059	+ 07	
19	Hg	312,58	1,7959	1,7957	+ 02	
20	Hg	313,18	1,7943	1,7939	+ 04	B 1,822
21	Cr	318,09	1,7905	1,7854	+ 51	
22	Cr	319,72	1,7875	1,7849	+ 26	
	(Hg	319,7				B 1,816)
23	Cr	320,93	1,7861	1,7852	+ 09	
24	Cr	321,76	1,7855	1,7861	— 06	
	(Hg	321,8				B 1,813)
25	Cr	323,65	1,7878	1,7877	+ 01	
	(Hg	323,7				B 1,820)
26	Cr	326,20	1,7878	1,7893	— 15	
27	Zn	328,24	1,7875	1,7894	— 19	
	(Hg	328,2				B 1,814)
28	Cr	328,45	1,7861	1,7884	— 23	
29	Zn	330,24	1,7860	1,7862	+ 02	
30	Zn	334,42	1,7843	1,7825	+ 18	
	(Hg	334,1				B 1,806)

* Dielektrizitätskonstante nach F. Ratz, ZS. f. phys. Chem. **19**, 94—112, 1898.

** Abkürzungen:

M: Messungen von F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 602 ff., 1901.

F: „ „ E. Flatow, ebenda **12**, 85, 1903.

B: „ „ G. Bruhat und M. Pauthenier, Journ. de phys. **6**, 287, 1923.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^4$	n-Werte anderer Beobachter
31	Cd	340,37	1,7758	1,7713	+ 45	
32	Co	344,36	1,7685	1,7638	+ 47	
33	Cd	346,70	1,7644	1,7597	+ 47	M 1,767
34	Cd	361,15	1,7395	1,7370	+ 25	M 1,742
35	Hg	365,50	1,7353	1,7316	+ 37	
36	Hg	366,35	1,7325	1,7301	+ 24	M 1,736
37	Al	394,42	1,7027	1,7013	+ 14	

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	$\Delta n \cdot 10^5$	Aus Landolt-Börnstein $-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
38	He	388,88	1,706 09	1,706 10	— 01	941
39	He	396,49	1,699 60	1,699 55	+ 05	933
40	He	402,61	1,694 78	1,694 70	+ 08	926
41	Hg	404,68	1,693 27	1,693 20	+ 07	923
42	Hg	407,80	1,691 05	1,690 90	+ 15	918
43	He	412,10	1,687 99	1,687 92	+ 07	912
44	Hg	433,95	1,674 84	1,674 68	+ 16	884
45	Hg	434,77	1,674 36	1,674 24	+ 12	884
46	Hg	435,86	1,673 77	1,673 66	+ 11	884
47	He	438,81	1,672 19	1,672 11	+ 08	878
48	He	443,77	1,669 66	1,669 62	+ 04	876
49	He	447,16	1,668 05	1,667 99	+ 06	874
50	He	471,33	1,657 71	1,657 68	+ 03	853
51	H_β	486,15	1,652 30	1,652 34	— 04	844
52	He	492,19	1,650 28	1,650 34	— 06	835
53	He	501,57	1,647 42	1,647 42	0	830
54	Hg	546,08	1,636 10	1,635 99	+ 11	820
55	Hg	576,95	1,629 97	1,629 87	+ 10	812
56	Hg	579,05	1,629 61	1,629 50	+ 11	812
57	He	587,57	1,628 01	1,628 01	0	810
58	Na	589,00	1,627 76	1,627 78	— 02	810
59	Na	589,6	1,627 57	1,627 65	— 08	810
60	H_α	656,3	1,618 16	1,618 44	— 28	794
61	He	667,83	1,616 86	1,617 18	— 32	791

sich als besonders schwierig heraus, weil einmal schon im nahen U. V. starke Eigenschwingungen liegen und außerdem der gemessene Absorptionsstreifen bei 323 mμ berücksichtigt werden mußte. Da die Berechnungen erwiesen, daß man mit der Annahme von nur einer Eigenschwingung außer der bei 323 mμ die beobachteten Werte nicht wiedergeben kann, mußten zwei weitere Eigenschwingungen angenommen werden. Die Berechnungen führten andererseits zu dem Ergebnis, daß die Abweichungen $n_{beob.} - n_{ber.}$ bei Abnahme von vier und fünf Eigenschwingungen nicht wesentlich geringer wurden. In Anbetracht des geringen Nutzeffektes wurden diese

sehr langwierigen Berechnungen schließlich aufgegeben. Ich rechnete deshalb mit insgesamt drei Eigenschwingungen: Ich setzte für die Lage der beiden angenommenen Eigenschwingungen systematisch nacheinander sehr viele verschiedene Werte ein, bestimmte daraus die optischen Konstanten und berechnete aus diesen rückwärts die Brechungsindizes. Die wahrscheinlichste Lage der Eigenschwingungen fand ich endlich auf graphische Weise so, daß die Abweichungen $n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ ein Minimum wurden. Erwähnt mag noch werden, daß die Berücksichtigung des Dämpfungsfaktors g (für 323-mμ-Eigenschwingung) durchaus notwendig war und infolgedessen noch die Berechnung komplizierte. Über die Realität der berechneten Eigenschwingungen gilt das oben (s. Benzaldehyd) Gesagte in verstärktem Maße. Eine von F. F. Martens und M. Schmidt aus Reflexionsmessungen gefundene Eigenschwingung bei etwa 220 mμ habe ich aus meinen Dispersionsmessungen nicht berechnen können; jedoch ist damit nicht gesagt, daß sie nicht existieren kann, sondern nur, daß sie keinen entscheidenden Einfluß auf die Brechungsexponentenkurve des beobachteten Spektralbereichs hat; der nahe und relativ starke Streifen bei 242 mμ dagegen beeinflußt die Kurve sehr stark und kann so den Einfluß anderer Absorptionsstreifen verdecken. Man berücksichtige außerdem die Tatsache, daß der Reflexionsstreifen bei 323 mμ wahrscheinlich in eine Reihe von Unterstreifen zerfällt, wie man aus den Messungen von Pauer[1] an gasförmigem CS_2 schließen kann. Angesichts dieser Tatsache kann man die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Werte im allgemeinen für befriedigend erachten. Das starke Abweichen im äußersten U. V. ist, wie beim Benzaldehyd, darauf zurückzuführen, daß das Dämpfungsglied (g) für die 242-mμ-Eigenschwingung nicht berücksichtigt werden konnte. Jedenfalls sind die Abweichungen bei mir wesentlich geringer, als bei F. F. Martens, bei dem die Abweichungen im äußersten U. V. unerklärlich sind. Selbst bei Annahme von nur einer Eigenschwingung im U. V. müßten seine berechneten Werte größer werden, als die beobachteten, wenn er das Dämpfungsglied (g) vernachlässigt. Daß noch stärkere Eigenschwingungen im Ultrarot liegen, ist nach der Differenz $\sum m - D = 0{,}0571$ (D = Dielektrizitätskonstante) nicht zu erwarten. Tatsächlich sind auch keine starken Absorptionsstreifen dort bisher einwandfrei beobachtet worden.

3. Nitrobenzol und Acetophenon. Bei diesen Substanzen sind bereits aus den Dispersionskurven einige Anomalien zu ersehen. Das

[1] Wied. Ann. **61**, 363—379, 1897. (24 Absorptionslinien beobachtet.)

Nitrobenzol hat offenbar in der Gegend von 410 bis 415 mμ eine kleine Eigenschwingung, die bewirkte, daß die starken Hg-Linien 407,80 und 404,68 mμ durch eine Schicht von wenigen Millimetern absorbiert wurden. Auch die Brechungsexponenten dieser Linien, die bei den Untersuchungen des ultravioletten Gebietes mit gemessen wurden, weisen auf eine geringe Anomalie hin (Fig. 9). Beim Acetophenon können wir eine starke Eigenschwingung zwischen 240 und 260 mμ erwarten, die das Abbiegen der Dispersionskurve verursacht. Dieser Wert würde auch mit der Angabe von Peter (250 mμ) übereinstimmen. Dispersionsmessungen anderer Beobachter liegen für diese Stoffe im Ultravioletten ebenso wie für den Benzaldehyd nicht vor.

Tabelle 3. Nitrobenzol.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Hg (2)	312,85	1,717	—
2	Cd	325,26	1,697 4	—
3	Cd	326,12	1,694 7	—
4	Zn	328,24	1,690 0	—
5	Zn	330,28	1,685 3	—
6	Zn	334,56	1,676 1	—
7	Cd	340,37	1,665 1	—
8	Cd	346,70	1,656 2	—
9	Cd	361,15	1,638 8	—
10	Hg	365,52	1,634 2	—
11	Hg	366,35	1,633 8	—
12	Al	394,41	1,610 3	—
13	Al	396,17	1,608 8	—
14	Hg	404,68	1,603 1	—
15	Hg	407,80	1,601 7	—
16	Hg	435,84	1,587 48	495
17	Cd	441,32	1,585 10	492
18	He	447,15	1,582 89	488
19	Cd	467,82	1,575 86	477
20	He	471,33	1,574 78	476
21	Cd	480,01	1,572 30	471
22	He	492,19	1,569 15	466
23	He	501,57	1,566 92	463
24	Cd	508,58	1,565 39	461
25	Cd	533,81	1,560 45	455
26	Cd	537,90	1,559 73	454
27	Hg	546,08	1,558 36	453
28	Hg	576,94	1,553 84	448
29	Hg	579,09	1,553 57	447
30	He	587,57	1,552 46	446
31	Cd	643,85	1,546 63	441
32	He	667,82	1,544 58	440
33	He	706,52	1,541 81	438

Tabelle 4. Acetophenon.

Nr.	Element	λ in mμ	$n_{beob.}$	$-\frac{dn}{dt}\cdot 10^5$
1	Zn	276,7	1,727 (9)	—
2	Cd	289,4	1,712 (3)	—
3	Hg	286,75	1,692 (1)	—
4	Hg	298,08	1,686 (6)	—
5	Hg	302,17	1,672 6	—
6	Zn	303,59	1,667 8	—
7	Al	309,29	1,656 4	—
8	Hg	312,58	1,647 6	—
9	Hg	313,17	1,646 4	—
10	Cd	325,26	1,628 5	—
11	Cd	326,12	1,627 5	—
12	Zn	328,24	1,624 9	—
13	Zn	330,28	1,622 6	—
14	Zn	334,56	1,618 4	—
15	Cd	340,37	1,612 3	—
16	Cd	346,70	1,606 9	—
17	Cd	361,15	1,596 0	—
18	Hg	365,52	1,592 1	—
19	Hg	366,35	1,591 9	—
20	Al	394,42	1,575 9	—
21	Al	396,17	1,574 9	—
22	Cd	398,88	1,572 8	—
23	He	388,88	1,578 36	501
24	Hg	390,84	1,577 49	500
25	He	396,49	1,574 74	498
26	Hg	398,41	1,573 90	497
27	He	402,6	1,572 07	495
28	Hg	404,68	1,571 01	495
29	Hg	407,80	1,569 91	494
30	He	412,11	1,568 25	492
31	Hg	433,95	1,560 80	487
32	Hg	434,77	1,560 55	486
33	Hg	435,84	1,560 26	486
34	He	438,81	1,559 35	485
35	Cd	441,32	1,558 62	484
36	He	447,15	1,557 00	483
37	Cd	467,84	1,551 97	479
38	He	471,33	1,551 14	478
39	Cd	480,01	1,549 36	476
40	He	492,19	1,546 91	474
41	He	501,57	1,545 25	473
42	Cd	508,58	1,544 12	472
43	Cd	533,81	1,540 33	469
44	Cd	537,97	1,539 78	468
45	Hg	546,08	1,538 68	467
46	Hg	576,95	1,535 13	463
47	Hg	579,06	1,534 90	463
48	He	587,57	1,534 06	462
49	He	667,82	1,527 67	457
50	He	706,62	1,525 41	455

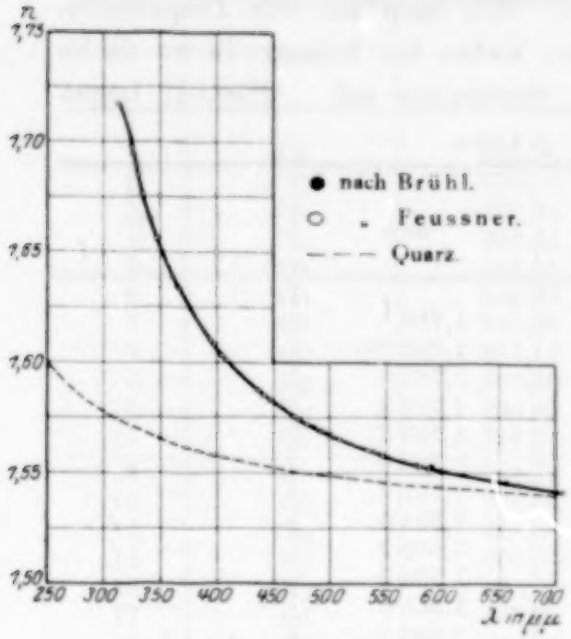


Fig. 9. Nitrobenzol.

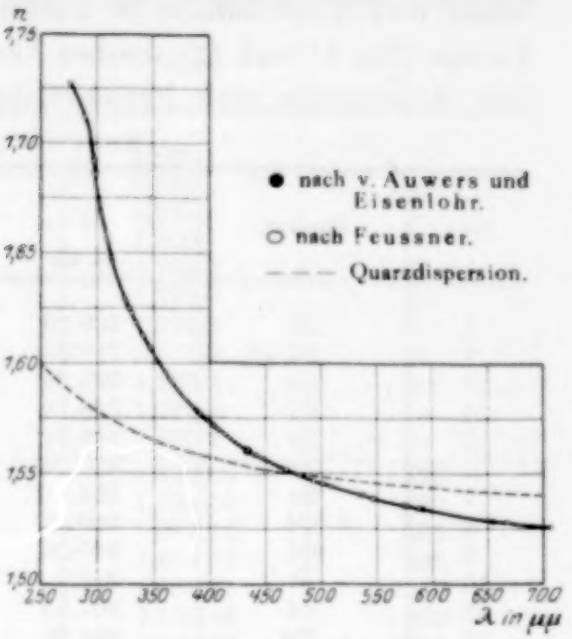


Fig. 10. Acetophenon.

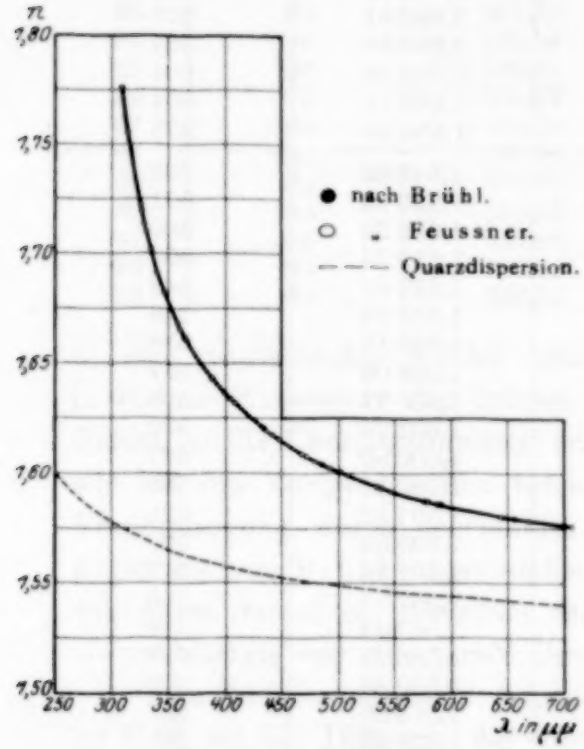


Fig. 11. Anilin.

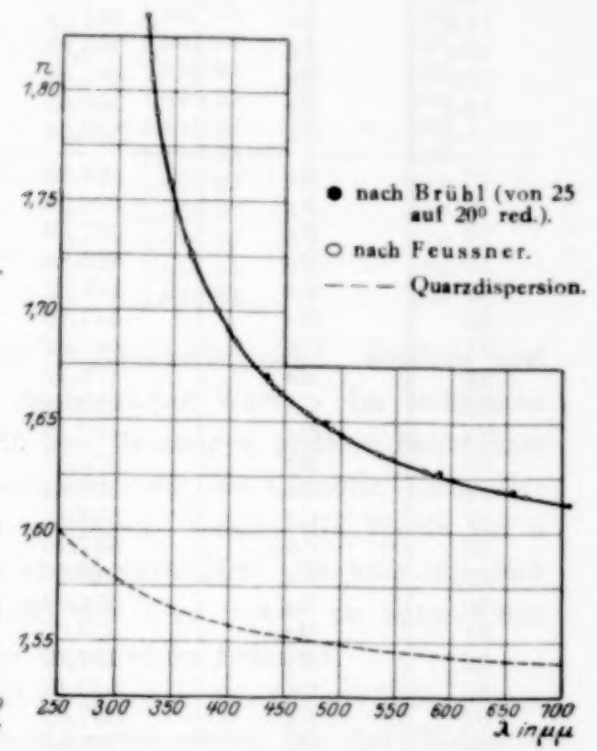


Fig. 12. Chinolin.

4. Anilin und Chinolin. Auch diese Substanzen sind im U. V. bisher noch nicht untersucht worden. Wie man aus den Dispersionskurven (Fig. 11 und 12) ersehen kann, treten bei keinem dieser Stoffe dem Augenschein nach irgendwelche Anomalien auf. Offenbar liegen

Tabelle 5. Anilin.

Nr.	Element	λ in mμ	n_{beob}	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Al	309,29	1,776	—
2	Hg (2)	312,83	1,757 (9)	—
3	Cd	325,26	1,722 7	—
4	Cd	326,12	1,719 8	—
5	Zn	328,24	1,713 7	—
6	Zn	330,28	1,710 0	—
7	Zn	334,51	1,702 4	—
8	Cd	340,37	1,691 6	—
9	Cd	346,70	1,682 2	—
10	Al	358,7	1,778 3	—
11	Cd	361,15	1,665 8	—
12	Hg	356,20	1,662 1	—
13	Hg	366,35	1,660 8	—
14	Cd	398.84	1,637 1	—
8a *	Cd	340,37	1,691 68	628
9a	Cd	346,70	1,682 43	622
11a	Cd	361,15	1,665 81	608
12a	Hg	365,03	1,661 94	604
12b	Hg	365,50	1,661 49	604
13a	Hg	366,35	1,660 74	604
14a	Cd	398,84	1,636 95	576
15	He	388,88	1,643 33	582
16	Hg	404,68	1,633 95	571
17	Hg	407,80	1,632 24	569
18	Hg	435,84	1,619 74	551
19	Cd	441,32	1,617 61	549
20	He	447,15	1,615 59	546
21	Cd	467,82	1,609 12	538
22	He	471,33	1,608 08	537
23	Cd	480,01	1,605 77	533
24	He	492,19	1,602 70	530
25	He	501,57	1,600 60	527
26	Cd	508,58	1,599 12	525
27	Cd	533,81	1,594 32	521
28	Cd	537,90	1,593 59	520
29	Hg	546,08	1,592 24	519
30	Hg	576,94	1,587 74	515
31	Hg	579,05	1,587 49	514
32	Hg	587,57	1,586 35	513
33	Cd	643,85	1,580 43	508
34	He	667,82	1,574 00	507
35	He	706,52	1,575 52	505

* Mit 25° Prisma gemessen nach der gewöhnlichen Prismenmethode; man beachte die gute Übereinstimmung mit den anderen Werten!

Tabelle 6. Chinolin.

Nr.	Element	λ in mμ	n_{beob}	$-\frac{dn}{dt} \cdot 10^6$
1	Cd	325,26	1,835	—
2	Cd	326,12	1,829	—
3	Zn	328,24	1,815	—
4	Zn	330,24	1,806	—
5	Zn	334,51	1,789 7	—
6	Cd	340,37	1,772 0	—
7	Cd	346,70	1,758 3	—
8	Cd	361,15	1,731 6	—
9	Hg	365,20	1,726 2	—
10	Hg	366,35	1,724 8	—
11	Cd	398,84	1,693 2	—
12	He	388.88	1,699 89	598
13	Cd	398,84	1,691 16	590
14	Hg	404,68	1,687 14	585
15	Hg	407,80	1,684 92	582
16	Hg	435,84	1,668 31	563
17	Cd	441,32	1,665 53	560
18	He	447,15	1,662 94	557
19	Cd	467,82	1,654 54	547
20	He	471,33	1,653 26	545
21	Cd	480,01	1,650 30	541
22	He	492.19	1,646 47	537
23	He	501,57	1,643 76	533
24	Cd	508.58	1,641 88	531
25	Cd	533,81	1,635 85	525
26	Cd	537,97	1,634 97	524
27	Hg	546,08	1,633 28	522
28	Hg	576,96	1,627 72	518
29	Hg	579,05	1,627 37	518
30	He	587,57	1,626 05	517
31	Cd	643,85	1,618 76	512
32	He	667,82	1,616 25	510
33	He	706,52	1,612 84	508

in dem beobachteten Gebiet keine Eigenschwingungen, sondern erst in einiger Entfernung der letzten beobachteten Werte. Im sichtbaren Gebiet ist die Übereinstimmung mit den Messungen anderer Beobachter wie bei den übrigen Stoffen befriedigend; nur bei Chinolin kann eine Verunreinigung durch Isochinolin vorliegen, welche die Werte für n gegen die von Brühl[1] bestimmten etwas verändert. Es kam mir aber vor allem darauf an, dieselben Stoffe wie Chr. Peter zu untersuchen — unabhängig von dem Grade ihrer chemischen Reinheit.

Zum Schlusse möchte ich folgendes bemerken: Die frühere Behauptung, im U. V. sei die Differenz der Brechungsexponenten für das Zustande-

[1] Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

kommen von selektiver Reflexion in erster Linie bestimmt, konnte ich durch die Beobachtungen und Berechnungen am Benzaldehyd eindeutig beweisen. Die Berechnungen für CS_2 haben andererseits gezeigt, daß hier besonders komplizierte Verhältnisse vorliegen, so daß die Untersuchung an diesem Stoffe nicht zur Entscheidung über unsere obige Frage herangezogen werden darf.

Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, dem ich die Anregung in der vorliegenden Arbeit verdanke, möchte ich für sein stetes Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte und für seine große Bereitwilligkeit, mit der er mir die Apparatur zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ferner bin ich auch Herrn Prof. Berek für die freundliche Überlassung der vorzüglichen Prismen und Herrn Prof. Madelung für wertvolle Ratschläge beim Berechnen der optischen Konstanten zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Die Brechungsexponenten der folgenden Flüssigkeiten wurden im sichtbaren Spektrum auf photographischem Wege nach der Methode der senkrechten Inzidenz bestimmt: Acetophenon, Anilin, Benzaldehyd, Chinolin, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff.

2. Im U. V. wurden die Brechungsexponenten derselben Flüssigkeiten nach der Methode der gekreuzten Prismen soweit wie möglich in das Absorptionsgebiet hinein gemessen.

3. Aus den gefundenen Kurven wurden für Benzaldehyd und Schwefelkohlenstoff die optischen Konstanten berechnet.

4. Die Möglichkeit des Auftretens von selektiver Reflexion in der Nähe von Eigenschwingungen wurde zusammen mit den Reflexionsmessungen anderer Beobachter erörtert.

(Mitteilung aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Königsberg.)

Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis einiger Isolatoren und ihre Beeinflussung durch Röntgen- und γ-Strahlen.

Von **Helmut Neumann** in Königsberg i. Pr.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1927.)

Die Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis von Bernstein, Schwefel und Paraffin werden im statischen elektrischen Felde in einer Vakuumanordnung untersucht. Dabei werden die gesamten Elektrizitätsmengen beobachtet, und die Influenzladung durch einen verlustfreien Vakuumkondensator kompensiert. Auf diese Weise gelingt es, sehr kleine Nachwirkungs- und Rückstandserscheinungen mit empfindlicher elektrometischer Anordnung zu untersuchen. Die Widerstände von Schwefel liegen bei Zimmertemperatur zwischen $2 \cdot 10^{18}$ und $2 \cdot 10^{19}\ \Omega \cdot$ cm. Eine Paraffinprobe ergibt $3 \cdot 10^{18}\ \Omega \cdot$ cm. Bei Bernstein liegt der Widerstandswert oberhalb $1 \cdot 10^{20}\ \Omega \cdot$ cm. Die durch elektrische Hysteresis bedingten Ladungen betragen nach einer Ladungsdauer von fünf Stunden etwa $^1/_{1000}$ der Influenzladung. Durch Bestrahlung mit Röntgen- und γ-Strahlen wird bei Schwefel eine Erhöhung der Leitfähigkeit festgestellt, während die Nachwirkungserscheinungen fast gar nicht durch die Bestrahlung beeinflußt werden. Bei Bernstein und Paraffin konnte eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit dem zur Verfügung stehenden Ra-Präparat von 1 mg nicht festgestellt werden.

1. Die geringe elektrische Leitfähigkeit von festen Isolatoren ist Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen gewesen. Die Angaben, welche sich in der Literatur über das Leitvermögen fester Dielektrika vorfinden, zeigen untereinander starke Abweichungen, welche wohl zum Teil auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Proben zurückzuführen sind. Es treten jedoch weitere störende Nebeneinflüsse bei den Messungen auf, welche die Bestimmung so kleiner Leitfähigkeiten unsicher machen, da die Fehlerquellen von derselben Größenordnung sind, wie die zu messenden Effekte. Auch ist bei einem festen Isolator der Begriff „Leitfähigkeit“ nicht ohne weiteres als feststehend anzusehen. Es bedarf hier einer speziellen Definition, was man unter bestimmten Widerstandsangaben verstehen soll, worauf im einzelnen auf spätere Ausführungen verwiesen sei.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich damit, unter möglichster Vermeidung von Fehlerquellen festzustellen, ob einigen als ausgezeichnet isolierend bekannten Körpern, wie Schwefel, Paraffin und Bernstein, überhaupt eine meßbare Eigenleitfähigkeit bei Zimmertemperatur zuzuschreiben ist, und wenn es der Fall ist, wie sich die Eigenschaften

ändern bei verschiedenen Versuchsbedingungen, z. B. bei Änderung der Temperatur, Feldstärke und bei Bestrahlung durch Röntgen- und γ-Strahlen. Die bei den Versuchen gleichzeitig auftretenden Erscheinungen, wie Nachwirkung und Rückstand, waren mit aufzuklären. Die Ergebnisse sind von Bedeutung für die Theorie der Dielektrika und außerdem von praktischem Interesse für die Meßtechnik.

Da es sich bei guten Isolatoren um sehr langsam ablaufende Erscheinungen handelt, bei denen die Messung von sehr kleinen Ladungsänderungen in langen Zeiträumen von Tagen notwendig war, so waren frühere Autoren auf Schwierigkeiten gestoßen. Herr Prof. Dr. Hoffmann regte mich zu dieser Arbeit an, weil die Benutzung des von ihm konstruierten Vakuumelektrometers den Meßbereich für kleinste Ladungsänderungen erheblich erweitert.

Von früheren Versuchen auf diesem Gebiet sei folgendes erwähnt. Kristallinischer „alter" Schwefel wurde von Monkmann[1] untersucht. Der Widerstand dieser Schwefelsorte betrug $9 \cdot 10^{15}\,\Omega$.cm bei Zimmertemperatur; bei 75° fiel er auf $1{,}5 \cdot 10^{15}\,\Omega$.cm. Nach Messungen von Curtis[2] beträgt der Widerstand von Schwefel bei 22° $1 \cdot 10^{17}\,\Omega$.cm und Thornton[3] fand den Wert $1 \cdot 10^{18}\,\Omega$.cm bei 17°. Nach Angaben derselben Autoren hat Paraffin einen Widerstand von 1 bis $5 \cdot 10^{16}\,\Omega$.cm, während Braun[4] $1 \cdot 10^{18}\,\Omega$ angibt. Becker[5] untersuchte, ohne numerische Werte des Absolutbetrages anzugeben, die Leitfähigkeit von Glimmer und Schellack und stellte eine Erhöhung derselben bei Bestrahlung mit α-Strahlen fest. In letzter Zeit sind Messungen von Roos[6] an Schwefel, Hartgummi und Bernstein gemacht worden. Er untersuchte die Erhöhung der Leitfähigkeit bei starker Röntgenbestrahlung; die Eigenleitfähigkeit der untersuchten Körper wird kleiner als 10^{-16} für den Zentimeterwürfel gefunden.

2. Dielektrische Anomalien. Bei Benutzung von gebräuchlichen Kondensatoren findet man, daß feste Isolatoren Nachwirkungs- und Rückstandserscheinungen zeigen.

Beim Anlegen einer Spannung an einen Isolator beobachtet man einen anfangs rasch, dann jedoch immer langsamer abnehmenden Strom,

---

[1] Proc. Roy. Soc. **46**, 136, 1890.
[2] Bull. Bur. Stand. **11**, 361, 1914.
[3] Phil. Mag. **19**, 403, 1910.
[4] Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
[5] Ann. d. Phys. **12**, 124, 1903.
[6] ZS. f. Phys. **36**, 220, 1926.

welcher schließlich in den konstanten Leitungsstrom übergeht. Wird die Spannung, welche längere Zeit an den Belegungen gelegen hat, fortgenommen, und der Kondensator vorübergehend kurzgeschlossen, so entwickelt sich eine weitere Ladung gleichen Vorzeichens, wie die ursprüngliche Ladung. Der beim Anlegen des Feldes über den konstanten Leitungsstrom überlagerte „anomale Aufladestrom" wird auch bei allen guten Isolatoren beobachtet. Die nach dem Entladeprozeß wieder zum Vorschein kommende Ladung, welche durch den „anomalen Entladestrom" bedingt ist, wird kurz als Rückstand oder elektrisches Residuum bezeichnet. Nach bisherigen Versuchen hat sich ergeben, daß nur der feste Isolator meßbare Rückstandserscheinungen zeigt, während bei gut isolierenden Flüssigkeiten diese Erscheinung ausbleibt. Es ist ein Teil der gesamten Elektrizitätsbewegung reversibel, der Rest irreversibel. Diese beim festen Dielektrikum auftretenden Anomalien verlangen eine Erweiterung der allgemeinen Theorie von Maxwell. Wir folgen im

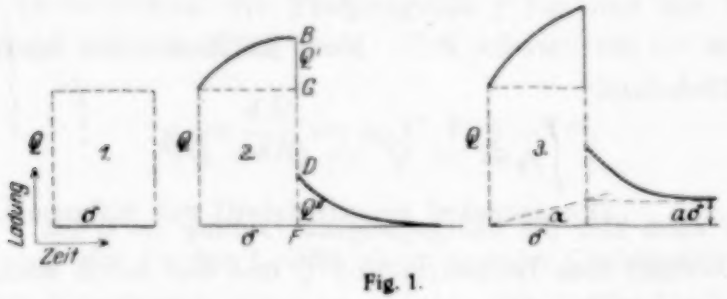


Fig. 1.

folgenden der Darstellung von Schweidler[1] und bezeichnen mit y_1 und y_2 die anomalen Auflade- und Entladeströme.

Nach Anlegen einer konstanten Spannung, läßt sich der Gesamtstrom darstellen durch

$$J = a + y_1,$$

welcher aus dem durch Leitung bedingten Anteil a und dem anomalen Ladestrom y_1 zusammengesetzt ist. Hierbei ist y_1 eine Zeitfunktion, welche für $t = \infty$ den Wert 0 annimmt.

Analog dem Strom y_1 zeigt sich nach Entfernung der Spannungsquelle der anomale Entladestrom y_2, welcher ebenfalls mit der Zeit auf 0 abnimmt; hierbei gilt die Beziehung

$$\int_0^\delta y_1\,dt = \int_\delta^\infty y_2\,dt.$$

[1] Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907.

Die durch den anomalen Ladestrom verursachte Ladung, welche die Zeit δ an den Belegungen gelegen hat, ist gleich der durch anomalen Entladestrom wieder frei gewordenen Ladung. Zur näheren Erläuterung seien folgende Grenzfälle und der beim festen Isolator experimentell beobachtete Vorgang angeführt. In Fig. 1 sind als Abszissen die Lade- und Entladezeiten und als Ordinaten die zugehörigen übergegangenen Ladungen aufgetragen.

1. Verlustfreier Kondensator (Vakuumkondensator).
2. Kondensator mit anomalem Auflade- und Entladestrom.
3. Kondensator wie in 2., aber mit Leitfähigkeit.

Beim Anlegen einer Spannung an 1. entsteht die Influenzladung Q, nach Abschalten nach einer Zeit $-Q$; gesamte übergangene Ladung $= 0$.

Bei 2. erhält man zu der Influenzladung Q nach einer Zeit δ infolge anomalen Aufladestromes noch die Elektrizitätsmenge

$$Q' = \int_0^{\delta} y_1 \, dt, \tag{1}$$

in der Figur $=$ der Strecke BC. Nach Entfernen der Spannungsquelle wird der Rückstand

$$\int_{\delta}^{\infty} y_2 \, dt = Q'' = Q' = DF \tag{2}$$

frei, so daß auch hier die übergegangene Ladung $= 0$ ist.

Bei 3. erhält man Influenzladung Q und die durch anomalen Ladestrom bedingte Ladung Q', bei Abnahme der Spannung die Influenzladung $-Q$. Es ist auch jetzt $Q' = Q''$; außerdem hat ein irreversibler Elektrizitätstransport von Elektrode zu Elektrode stattgefunden. Es muß die Ladung $a \cdot \delta$ übrigbleiben, nachdem das Feld die Zeit δ an den Belegungen des Kondensators gelegen hat und der Rückstandsstrom abgeklungen ist, da über den anomalen Aufladestrom der Leitungsstrom a überlagert ist. In der Figur zeigt 3. den Fall, wie wir ihn bei festen Isolatoren vorfinden, 1. und 2. sind Idealisierungen.

Zur Erklärung der beim Dielektrikum auftretenden Anomalien hat unter anderen Pellat[1] eine Theorie aufgestellt, welche zu einfachen Endformeln führt und so eine Bestätigung durch Vergleich mit empirisch gefundenen Werten zuläßt. Bei einem völlig ausgeruhtem Medium entsteht sofort nach Anlegen einer konstanten Spannung eine Verschiebung D' von dem Betrage $\frac{\varepsilon E_0}{4\pi}$, welche Schweidler als „normale" Verschiebung

[1] Journ. de phys. **9**, 422, 1900.

bezeichnet. Es bildet sich außerdem eine zusätzliche Verschiebung D'' heraus, welche mit der Zeit wächst und sich asymptotisch einem Maximum nähert. Unter der Annahme, daß ihre Zunahme proportional ist der Differenz zwischen dem Endwert D''_∞ und dem momentanen Wert D'' der Verschiebung ergibt sich

$$\frac{dD''}{dt} = \alpha . (D''_\infty - D'') \quad \text{oder} \quad D'' = D''_\infty (1 - e^{-\alpha t}).$$

Setzt man das Verhältnis $\frac{D''_\infty}{D} = h$, so erhält man für die gesamte Verschiebung

$$D = \frac{\varepsilon}{4\pi} E_0 + (1 - e^{-\alpha t}) \frac{h \varepsilon E_0}{4\pi} = D' + D'',$$

und hieraus

$$\frac{dD}{dt} = \alpha . e^{-\alpha t} . \frac{h \varepsilon E_0}{4\pi}.$$

Wenn das Dielektrikum die Flächengröße f hat und die Dicke d, so ergibt sich, da $V = d . E$ ist,

$$y = \frac{dD}{dt} = \alpha . C . V . h . e^{-\alpha t}, \tag{2a}$$

wo C die Kapazität des Dielektrikums bedeuten soll.

Es treten also zu der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante zwei weitere Konstanten hinzu, α und h. Die Größe $1/\alpha$ kann man in Anlehnung an ähnliche Erscheinungen in der Physik, wie die innere Reibung von Flüssigkeitsschichten, als die Relaxationszeit der „viskosen" Verschiebung auffassen.

Die theoretischen Untersuchungen von Maxwell und Pellat ergeben das Resultat, daß die anomalen Ströme durch eine e-Funktion dargestellt werden können. Die Erfahrung ergibt nun, im Gegensatz zu dem hiernach zu erwartenden Verlauf, ein Abklingen nach der Formel

$$y = B t^{-n},$$

welche zuerst von Kohlrausch[1] aufgestellt und von Curie[2] und Schweidler[3] bestätigt gefunden wurde. Eine Modifikation der Theorie von Pellat ist von Schweidler[3] vorgeschlagen worden, um die

[1] Pogg. Ann. **91**, 56, 1854.
[2] Ann. chim. phys. **18**, 203, 1889.
[3] Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907.

rechnerisch und empirisch gefundenen Werte in Einklang zu bringen. Er erweitert die Theorie formal dadurch, daß er sich die Funktion in eine Summe von e-Funktionen zerlegt denkt, deren jedes Glied für sich einem Grenzwert zustrebt, wie es die Theorie von Pellat verlangt, deren End- und Zeitkonstanten jedoch verschieden sind. Da jede mit ihren Ableitungen stetig abnehmende Funktion durch eine solche Summe von e-Funktionen dargestellt werden kann, so genügt die modifizierte Theorie von Pellat jeder empirisch gefundenen Funktion, in welcher die Derivierten obigen Bedingungen entsprechen.

Da bei vorliegenden Untersuchungen die Anordnung eines Schutzringkondensators verwendet wurde, gingen nur die Strömungserscheinungen in dem homogenen Felde der zentralen Partie des Plattenkondensators in die Messungen ein. Unter diesen Versuchsbedingungen ließen sich nun tatsächlich die Aufladeströme an Bernstein und Schwefel durch eine Summe von zwei e-Funktionen darstellen, deren α- und h-Werte verschieden und von der Feldstärke abhängig sind.

3. Untersuchungsmethode. Aus den eingangs erwähnten Erwägungen geht hervor, daß man bei Bestimmung einer wahren Leitfähigkeit von Isolatoren aus Strommessungen warten muß, bis nach Anlegen des elektrischen Feldes der anomale Aufladestrom abgeklungen ist, und sich der konstante Leitwert einstellt. Bei vergleichenden Messungen an Isolatoren haben viele Autoren sich auf willkürlich festgelegte Zeitpunkte nach Anlegen der Spannung bezogen. Curie z. B. bezog sich auf die Zeit 10 Min. nach Anlegen des Feldes, andere legten den durch Extrapolation auf die Zeit Null ermittelten Stromwert für die Bestimmung der Leitfähigkeit zugrunde. Alle derartigen Messungen zur Berechnung der Leitfähigkeit entnommene Stromwerte müssen diese zu groß erscheinen lassen, auch kann bei abgeänderten Versuchsbedingungen (Steigerung der Feldstärke, Temperatur usw.) der Verlauf der auf obige Weise gewonnenen Werte nicht den wahren Anstieg des Leitungstromes wiedergeben, da die Stromwerte kurze Zeit nach dem Anlegen des Feldes in der Hauptsache den durch viskose Verschiebung bedingten Strom enthalten.

Die Widerstandsbestimmung aus Strommessungen stößt nun bei guten Isolatoren auf große Schwierigkeiten, da man erstens sehr lange Zeit warten muß, bis der anomale Strom abgeklungen ist und dann die einwandfreie Feststellung des Zeitpunktes schwierig ist, nach dem allein noch der konstante Leitungsstrom vorliegt, weil Stromschwankungen, durch Inkonstanz der Spannung und der Temperatur bedingt, bei derartigen Messungen unvermeidlich sind.

Es wurde daher folgende Methode[1] entwickelt, welche nicht wie bisher aus Strommessungen, sondern nach einem einfacheren Verfahren den Widerstand von festen Isolatoren zu messen gestattet, dadurch, daß man die gesamte Elektrizitätsbewegung beobachtet. So kann man die Integralwerte [siehe die Formeln (1) und (2) Seite 720] selber erhalten und als Restwirkung den durch Leitung bedingten Anteil gewinnen.

Bei der praktischen Ausführung der Methode zeigt sich, daß die influenzierten Elektrizitätsmengen (vgl. Fig. 1, S. 719) bei weitem die durch Nachwirkung und Leitung in Bewegung gesetzten Ladungen überragen, ungefähres Verhältnis 1000 : 1. — In der Fig. 1 sind die Strecken verkürzt gezeichnet. Die Messungen gelingen daher nur, wenn die Hauptmenge der gesamten Ladung kompensiert wird (näheres S. 725). Die Nachwirkung wird dann als Restwirkung mit entsprechend empfindlicher Meßanordnung gut beobachtbar. Jedoch konnte auch bei größerer Leitfähigkeit der nach langer Ladungsdauer erhaltene konstante Endwert des Aufladestromes zur Widerstandsbestimmung herangezogen werden, und ergab bei Konstanz der Spannung und Temperatur brauchbare Werte.

4. Versuchsanordnung. Um alle durch Ionisation der Luft verursachten Ladungsübergänge zu vermeiden, erwies es sich als notwendig, das Gefäß, in welchem sich der zu untersuchende Isolator befand, bis auf $^1/_{1000}$ mm zu evakuieren. Die zahlreichen Durchführungen wurden sorgfältig mit gutem Kittlack gedichtet. Das Vakuumgefäß, welches aus einem Aluminiumtopf von $^2/_{10}$ mm Wändstärke bestand, wurde unmittelbar auf den Bernsteinträger des Elektrometers aufgekittet. Diese Anordnung erwies sich als gut dicht. Ein durch längeres Evakuieren hergestelltes Röntgenvakuum hielt sich etwa zwei Tage.

Eine weitere Aufgabe bildete die einwandfreie Herstellung der Präparate, besonders die Anbringung der Elektroden, die dauernd sicheren elektrischen Kontakt mit dem Isolator haben müssen. Das zunächst versuchte einfache Einschmelzen der Elektroden genügte nicht; nach Abreißen der Elektroden zeigte sich, daß dieselben nur an wenigen Stellen an dem Material gehaftet hatten infolge Bildung von Luftbläschen. Es wurde daher folgendes Herstellungsverfahren angewandt.

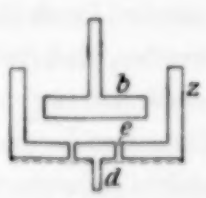


Fig. 2.

Ein Aluminiumzylinder wurde auf einer Seite hohl gedreht und auf der anderen bis auf den Ansatz *d* abgedreht, dann wurde in den Boden

[1] Siehe G. Hoffmann, Phys. ZS. **26**, 913, 1925.

des gebildeten kleinen Gefässes von innen her eine schmale Nute e von 0,5 mm Breite eingedreht, die zunächst noch die äußere Fläche nicht erreichte, und ein Zylinder b mit Ansatz in ihm so fixiert, daß er mit Spielraum in dem Gefäß a saß und seine untere Fläche genau parallel dem Boden war. Der Abstand wurde wie gewünscht eingestellt. Ein oben angesetzter Trichter wurde mit dem Material gefüllt und das Ganze in einem elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht. Der Ofen befand sich in einem Exsikkator, welcher evakuiert wurde. Nach dem Erkalten wurde dann das Gefäß a in die Drehbank gespannt und die äußere Fläche des Bodens vorsichtig so lange abgedreht, bis die Nute e frei lag. Das Stück b diente als Spannungselektrode, d als Auffangselektrode, während z als Schutzring in Verwendung kam. Hierdurch war erstens erreicht, daß sich keine Hohlräume im Innern bilden konnten und zweitens die Lage der einzelnen Teile zueinander genau bekannt war. Nach dem Zerlegen der Präparate ergab die Kontrolle, daß die erstarrte Schmelze ohne Bildung von Hohlräumen das Innere des von den Elektroden und dem Schutzring gebildeten Volumens gleichmäßig ausgefüllt hatte.

Die Herstellung eines Teiles der Schwefelpräparate geschah nach dem oben erwähnten Verfahren; außerdem wurden aus diesem Material in einer Schraubenpresse Pastillen gepresst, deren Oberfläche angerauht und graphitiert wurde. Die so bearbeiteten Pastillen wurden in die Drehbank eingespannt und auf den planen Flächen eine schmale Nute eingedreht, so daß die beiden kreisförmigen Elektroden frei lagen; der Rest diente als Schutzring. Durch mit Platinansätzen versehene Federn wurde der elektrische Kontakt mit den Graphitüberzügen hergestellt. Auch dieses Herstellungsverfahren erwies sich bei sorgfältiger Ausführung als gangbar.

Die Dichtigkeit des speziell verwendeten Vakuumelektrometers konnte erst im Laufe der Zeit nach Sammlung von Erfahrungen so weit gebracht werden, daß in einem Monat der Druckunterschied noch nicht ein Millimeter betrug. Als Hilfsspannung für das Instrument dienten selbstgebaute Cadmium-Normalelemente N_1 besonderer Konstruktion, deren Konstanz nichts zu wünschen übrig ließ. Das An- und Abschalten der Hilfsspannung, sowie das Erden der Nadel, geschah durch eine Wippe Wp_1 (Fig. 3), welche vom Beobachtersitz aus gesteuert wurde. Zum Evakuieren der Anordnung diente eine rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede und eine Ölpumpe als Vorpumpe mit selbsttätiger Einschaltung bei Nachlassen des Vorvakuums.

Das Instrument J mit dem Vakuumgefäß T (vgl. das Schaltungsschema Fig. 3) stand auf einer in die Wand eingelassenen Steinkonsole. Von T aus führte eine direkte Glasleitung mit Schliffen zur Gaedepumpe, die das Hochvakuum im Gefäß erzeugte, dessen Druck durch das Entladungsrohr G kontrolliert werden konnte. Durch den Boden von T führten zwei isolierte eingekittete Durchführungen zum Anlegen der Spannung an den Isolator und an den Vakuumkondensator C_1. Das Präparat selber stand in leitender Verbindung mit dem ladungsempfindlichen Teil des Elektrometers durch mit Platinansätzen versehene Federn. Erwähnt sei noch, daß sämtliche Kontakte, wo irgend angängig, gelötet wurden, da nur dann sich ein einwandfreies Arbeiten ermöglichen ließ. Auch waren sämtliche Spannung führenden Teile im Innern des Gefäßes sorgfältig durch geerdete Blechhüllen elektrostatisch gegen die Zuführungen zum Instrument geschützt. Ein zweiter in dem Instrument befindlicher Kondensator C_2 diente zur Bestimmung der Ladungsempfindlichkeit, und bei größeren durch Leitfähigkeit und Rückstandsbildung nach Abschalten der Spannung übergegangenen Ladungen wurde an ihn von einer kleinen Batterie N_2 von Normalelementen, deren einer Pol geerdet war, so viel Spannung angelegt, daß der entstandene Ausschlag kompensiert wurde. Die Hilfsbatterie N_1 war in der Mitte geerdet und ein Widerstand W_5 (10 000 Ω) war zum Teil in die Erdleitung eingeschaltet. An dem Widerstand W_5 lag dauernd eine Spannung (2 Volt Akkumulator). Hierdurch konnte der elektrische Nullpunkt so eingestellt werden, daß beim Freimachen des Instrumentes der Lichtzeiger auf der Skale blieb.

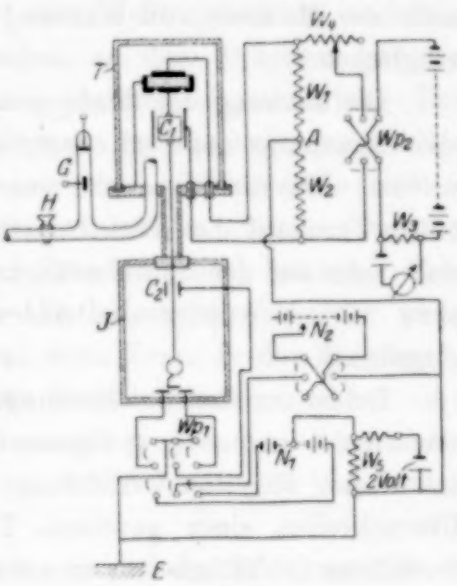


Fig. 3.

Die an das Präparat anzulegende Spannung wurde bei den Vorversuchen direkt einer Batterie kleiner Akkumulatoren entnommen und die Kompensationsspannung von einem Kompensationsapparat hergeleitet. Bei den späteren Messungen wurden beide Spannungen, wie aus der Schaltungsskizze Fig. 3 ersichtlich, durch Spannungsabfall an den Widerständen W_1 und W_2 gewonnen; der Punkt A war geerdet. Durch den in den Stromkreis eingeschalteten Widerstand W_3 in Verbindung mit Normalelement und Galvanometer konnte die Stromstärke bis auf $1^0/_{00}$

ihres Sollwertes eingestellt werden, was durch Veränderung von W_4 geschah.

Die Vorteile der Schaltung (Fig. 3) gegenüber der zuerst benutzten Anordnung bestehen darin, daß eine exakte Konstanz der Batteriespannung nicht erforderlich ist, da bei Schwankungen derselben entgegengesetzt gleiche Ladungen auf das Elektrometer influenziert werden. Durch Nebenschaltung von Normalelement und Galvanometer kann ferner der absolute Betrag der Potentialdifferenz an W_1 und W_2 genau bestimmt werden. Eine Widerstandsänderung von W_1, W_2 und W_3, von Temperatureinflüssen herrührend, kann wenig stören, da alle Widerstände aus dem gleichen Material bestanden und bei gleichem Temperaturkoeffizienten sich die Veränderungen von W_{1-2} und von W_3 in ihrer Wirkung aufheben.

Die Größe der einzelnen Kapazitäten C_1 und C_2 und Präparat wurde nach der Methode von Harms[1] mit einem bekannten Hilfskondensator[2] verglichen.

Die Eichung der Skale geschah in folgender Weise. An C_2 wurde eine Spannung angelegt, welche um Stufen von je ein Volt verändert wurde. Da die Kapazität von C_2 0,13 cm betrug, wurden also jeweils 130 mV cm auf das Elektrometer gebracht und die entsprechenden Einstellungen auf der Skale notiert. In dem linearen Bereich (auf der Skale etwa 12 cm) wurden die Ablesungen bei den eigentlichen Messungen ausgeführt.

Leider mußten die Messungen, was Temperaturkonstanz anbetrifft, in einem sehr ungünstig gelegenen Zimmer ausgeführt werden. Es wurde daher eine Reguliervorrichtung angebracht, die darin bestand, daß beim Überschreiten einer gewissen Temperatur ein Metallthermometer einen Ventilator in Tätigkeit setzte, der aus dem Freien kalte Luft ins Zimmer schaffte. Die Temperaturschwankungen im Zimmer betrugen dann nicht mehr als $^2/_{10}{}^0$, jedoch nur bei günstigen Witterungsverhältnissen und genügend gleichmäßiger Heizung des Zimmers.

5. Messungen. Die Messungen gestalteten sich nun folgendermaßen. Nachdem das Instrument freigemacht war, wurde die Dichtigkeit der gesamten Hochvakuumanordnung dadurch geprüft, daß ein hergestelltes Röntgenvakuum sich etwa eine viertel Stunde lang konstant erhielt. Trotz der Dichtigkeit des Gefäßes wurde, solange die Spannung an dem Präparat lag, bei laufender Pumpe gearbeitet. Da nach dem Freimachen

[1] F. Harms, Phys. ZS. **5**, 47, 1904.
[2] G. Hoffmann, ebenda **15**, 360, 1914.

des Instruments und dem frischen Evakuieren Nachwirkungen vorhanden waren, wurde ein bis zwei Stunden gewartet, dann wurde zur Zeit 0 der Stand des Lichtzeigers bestimmt und gleichzeitig an das Präparat und C_1 Spannung angelegt, welche im Verhältnis der beiden Kapazitätswerte so abgeglichen war, daß der Influenzausschlag nahezu vollständig kompensiert war. Die Nadel wanderte dann in Richtung, welche der angelegten Spannung entsprach, und zeigte so die durch Leitung und anomalen Ladestrom bedingte Aufladung an. Der Stand des Lichtzeigers wurde nach gewissen Zeiten, vom Anlegen der Spannung an gerechnet, abgelesen. Größere Ausschläge wurden durch Erhöhung der Kompensationsspannung in die Nähe des Ausgangspunktes gebracht. Da die Erhöhung der Spannung und die Kapazität C_1 bekannt war, konnte jederzeit die Größe der Kompensationsladung angegeben werden.

Durch Umschalten des Schalters Wp_2 wurde die Spannung, nachdem sie längere Zeit, meistens mehrere Stunden, an dem Präparat gelegen hatte, gleichzeitig mit der Kompensationsspannung abgeschaltet. Der Entladestrom bewirkte eine der übergegangenen Ladung entgegengesetzte Elektrometerbewegung, welche eine Kompensation erforderte, die im Verhältnis der abnehmenden Ladung verkleinert wurde. Diese Abnahme geschah anfangs schnell, nach etwa zwei Stunden jedoch sehr langsam, bis nach etwa 20 bis 60 Stunden der Entladestrom unmeßbar klein geworden war. Hatte der Strom bis auf etwa 7 mm in der Stunde abgenommen, so wurde eine photographische Registrierung angesetzt. An Stelle der Skale wurde ein Streifen Bromsilberpapier angebracht und eine Uhrschaltung erzeugte Stundenmarken, wodurch man die Wanderung des Lichtzeigers verfolgen konnte.

Trotz bester Evakuierung des Gefäßes zeigte das Instrument einen dauernden Gang von etwa 1 mm pro Stunde. Da die einzelnen Messungen sich auf sehr lange Zeit erstreckten, mußte der Gang sehr genau bestimmt werden. Dies konnte nun in der Weise geschehen, daß nach Abklingen des Entladestromes so lange gewartet wurde, bis sich dieser Wert auf sehr lange Zeit hin konstant einstellte, oder es wurde abwechselnd mit positiver und negativer Spannung gearbeitet und durch Mittelwertbildung die wahre Kurve erhalten. Durch diesen Restgang war auch die Grenze der Meßgenauigkeit gegeben.

Da es sich um sehr langsam verlaufende Vorgänge handelte, nahmen die einzelnen Versuche erhebliche Zeit in Anspruch. So mußte man sich mit einer beschränkten Zahl von Versuchen begnügen, obwohl es wünschenswert gewesen wäre durch Ausführung weiterer Versuchsreihen

das Beobachtungsmaterial zu vermehren. Im folgenden sind nur die endgültigen Meßreihen angegeben, während ein großer Teil von Messungen nur als Vorversuche zu betrachten sind und nicht weiter angeführt ist.

I. Schwefel.

Die Untersuchungen erstreckten sich nur auf sehr gut isolierende Körper. Es wurde daher zunächst Schwefel gewählt. Die Verwendung von Schwefel als Untersuchungssubstanz stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit und weil Schwefel in mehreren allotropen Modifikationen auftritt. Als Elektrodenmaterial bewährte sich sehr gut Aluminium, welches auch nach langer Zeit nicht von Schwefel angegriffen wurde. Der von Gasresten hauptsächlich störende Hg-Dampf aus der Gaedepumpe wurde durch Ausfrieren nach Möglichkeit beseitigt. Zu diesem Zwecke wurde in die Pumpleitung ein U-förmig gebogenes Glasrohr eingesetzt, welches sich in einer Kohlensäureschnee-Alkoholmischung befand.

Als Ausgangsmaterial wurde reinster Schwefel bezogen, welcher in Schwefelkohlenstoff aufgelöst wurde, und die Kristalle durch Verdunsten der Lösung erhalten.

Diese Reinigung wurde dreimal vorgenommen.

Es war beabsichtigt, Schwefel in der kristallinischen Form zu untersuchen. Die Temperatur der Schmelze durfte daher beim Herstellungsprozeß nach dem eingangs angegebenen Verfahren (S. 723) nicht über einen gewissen Betrag steigen, da man sonst nach dem Erstarren den amorphen Schwefel erhält. Die Stromstärke des elektrischen Ofens wurde so eingestellt, daß die Erwärmung sehr langsam geschah und die Wärmemenge gerade ausreichte, die gesamte Schwefelmenge flüssig zu machen. Unter Einhaltung der Temperaturgrenze (etwa „120°“) geht dann Schwefel bei der Abkühlung in den prismatischen und unterhalb 95° in den rhombischen über. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von verschiedenen Faktoren ab, und ist etwa einen Tag nach dem Erstarren jedenfalls sehr klein, so daß das zur Ausmessung benutzte Präparat (Schwefelpräparat I) sicher noch ein Gemisch von rhombischem und prismatischem Schwefel enthielt. Eine Züchtung von einheitlichen größeren Kristallen mußte leider aufgegeben werden.

Es wurde aus diesem Grunde ein weiteres Präparat (Schwefelpräparat II) hergestellt durch Pressen von Schwefel, welcher durch Ausscheiden aus einem Lösungsmittel (CS_2) gewonnen war, also nur aus rhombischem Schwefel bestand. Die Pressung geschah in einer Schrauben-

presse und die entstandenen Pastillen wurden mit Graphitüberzügen versehen. Als Schutzring diente ein am Rande der Pastille miteingepreßter Aluminiumring.

Von beiden Präparaten wurden Schliffe hergestellt und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Hierbei ließ sich erkennen, das Präparat II aus kleinen Kriställchen gleicher Größe zusammengesetzt war, während beim Präparat I neben einzelnen kleineren Kristallen sich größere Kristallgruppen durch Zusammenschluß gebildet hatten (Impfstellen).

Schwefelpräparat I.

Spannungselektrode $d = 18$ mm, Auffangselektrode $d = 7$ mm, Furchenbreite $= 0{,}5$ mm, Abstand der Elektroden $= 2{,}2$ mm, Kapazität des Präparates gemessen $= 0{,}705$ cm, hieraus ε berechnet $= 4{,}4$, Empfindlichkeit des Elektrometers 1 Sk.-Teil $= 3{,}62 \cdot 10^{-15}$ Coulomb. Bei beiden Schwefelpräparaten wurde die Spannung, welche zur Leitfähigkeitsbestimmung an die Präparate gelegt wurde, direkt einer Hochspannungsbatterie entnommen, deren einer Pol an Erde lag. Die Spannung, welche den Influenzausschlag kompensierte, wurde von einem Kompensationsapparat in Verbindung mit Normalelement und Galvanometer zwecks Konstanthaltung des Stromes abgegriffen.

Tabelle 1 enthält eine Meßreihe, in welcher die beobachteten Aufladungen des Elektrometers und die zugehörigen Ladezeiten nach Anlegen

Tabelle 1.

t = Zeit in Minuten, Q = Ladung in Coulomb $\cdot 10^{14}$, Spannung in Volt.

Spannung		82,9		165		248		325		409,5	
		t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
Ladung		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		65	43,4	21	63,4	15	59	12	60,3	21	97,5
		105	49,3	51	83,5	60	110	35	107	53	151
		165	56,2	98	104	127	151	94	160	90	198
		300	68,2	140	118	320	222	211	237	166	255
				253	135	330	227	292	283	225	286
				270	137			300	285	300	314
Entladung		5	59,1	25	87	20	168,3	9	228	20	252
		36	44,2	77	73,5	70	144	43	176	60	208
		176	31,2	174	56,2	220	113	118	125	135	177,5
		566	22,8	261	49,5	1090	96,0	1000	62	1080	104
		1016	19,2	1380	28,9	1510	60,0	1200	57,7	1350	97,5
		2595	14,4	1800	26,7	2530	57,8	2600	54	2680	72
		2800	14,4	2820	25,5	2890	57,8	2840	54	3000	71,5
				3060	25,5						

und Abschalten des elektrischen Feldes angegeben sind, abzüglich der Influenzladung, welche kompensiert wurde. Die Ladezeiten wurden bis zu 5,5 Stunden gesteigert und die Spannung von 80 bis 400 Volt variiert.

Tabelle 2 gibt in kurzer Zusammenstellung die beim ganzen Lade- und Entladeprozeß durch Leitung und Nachwirkung hervorgerufenen Ladungen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung wieder.

Tabelle 2.

Spannung in Volt	Feldstärke in Volt: cm	Ladungsdauer in Min.	$\int J_1\,dt$ in Coul. $\cdot 10^{14}$	$\int J_2\,dt$ in Coul. $\cdot 10^{14}$	Infl.-Lad. in Coul. $\cdot 10^{14}$	Restlad. in Coul. $\cdot 10^{14}$	Leit. Str. in Amp. $\cdot 10^{18}$	Infl.-Lad. $\int J_1\,dt$
82,9	300	300	68,2	53,8	65 000	14,4	7,9	950
165	755	270	136,5	111	130 000	25,5	15,7	
248	1130	330	227	169,2	194 000	57,8	28,9	
325,5	1400	300	285	231	255 000	54	29,8	890
409,5	1850	300	314	242,5	321 000	71,5	39,7	1020

Aus den Tabellen 1 und 2 und den zugehörigen Kurven (Fig. 4) ist zu entnehmen, daß die durch Leitung und durch dielektrische Nachwirkung bedingten Ladungen, also die Integrale $\int J_1\,dt$ auf die Ladezeit fünf Stunden

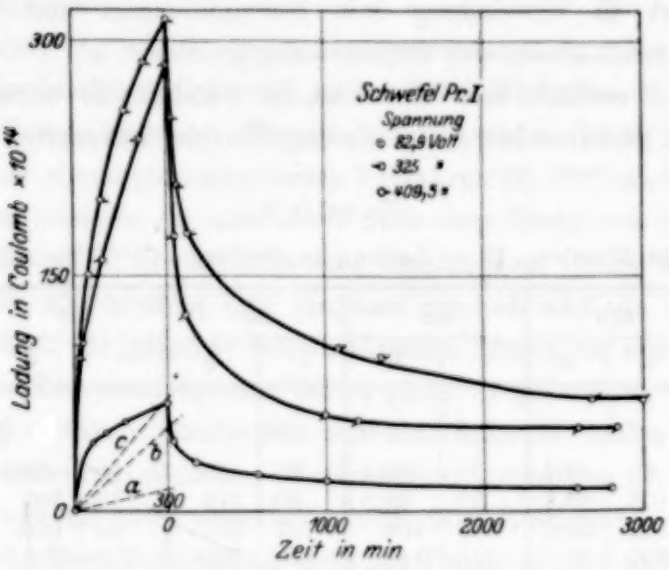


Fig. 4.

bezogen annähernd proportional der angelegten Spannung sind. Dabei beträgt das Verhältnis der disponibelen Ladung zu der durch Nachwirkung bedingten Ladung etwa 1000 : 1 (Tabelle 2, Kolonne 9).

Nach etwa 2500 Minuten nach Abschalten des Feldes ist der Entladestrom praktisch nicht mehr wahrzunehmen. Beobachtet man dann noch weiter über diesen Zeitpunkt hinaus, so findet man zwar eine weitere,

jedoch konstante Wanderung der Elektrometernadel vor, welche den kleinen Restgang des Instrumentes anzeigt. Abzüglich dieser durch den Gang verursachten Ladung bleibt dann nach Abschalten der Spannung und Zurückbildung der dielektrischen Erregung ein Dauerausschlag des Elektrometers übrig, welcher die wahre Leitfähigkeit des Präparates anzeigt. In Fig. 4 sind die Geraden *a*, *b*, *c* eingezeichnet, deren Neigungen entsprechend den zugehörigen Spannungen den beobachteten wahren Leitungsstrom angeben. Man sieht, daß bei der Spannung von 80 Volt die Neigung der Ladungskurven nach 300 Minuten Ladungsdauer fast gleich der Geraden *a* ist, daß also bei dieser Spannung nach fünf Stunden Ladungsdauer der anomale Aufladestrom schon sehr klein geworden ist und fast nur der Leitungsstrom in den Zuleitungen fließt, während bei höheren Spannungen dieser Wert erst nach längerer Ladungsdauer erreicht wird.

Bei 400 Volt ging der Aufladestrom in den konstanten Leitungsstrom nach etwa 50 Stunden über. Bei dieser Spannung war die Dauerbewegung des Elektrometers so groß, daß der Eigengang der Elektrometeranordnung hiergegen keine wesentliche Rolle spielte. Daher konnte hieraus unmittelbar ein Wert für die Leitfähigkeit entnommen werden. Der dieser Bewegung entsprechende Strom von $43 \cdot 10^{-18}$ Amp. steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert $39{,}7 \cdot 10^{-18}$ Amp., der nach dem eingangs erwähnten Verfahren (Seite 722) bei einer Ladungsdauer von nur 300 Minuten gewonnen wurde.

Aus der Fig. 4 ist zu ersehen, daß die Neigung der Kurven, welche zu einer Spannung von 300 und 400 Volt gehören, auf die Ladezeit fünf Stunden bezogen, die gleiche ist. Man würde also, wenn man diese Werte zur Leitfähigkeitsbestimmung zugrunde legen würde, ein vollkommen falsches Bild auch in qualitativer Beziehung gewinnen, indem man Sättigung des Stromes annehmen müßte. Die Werte der wahren Leitfähigkeit sind jedoch, wie Fig. 5 zeigt, proportional der Spannung in dem untersuchten Bereich von 80 bis 400 Volt. Hieraus berechnet sich der Widerstand des Präparates zu $1{,}03 \cdot 10^{19}$ Ω und auf den Zentimeterwürfel umgerechnet ergibt sich der Wert: $2{,}1 \cdot 10^{19}$ Ω . cm.

In der folgenden Tabelle 3 ist eine größere Zahl von Messungen angeführt, welche die Stromwerte des Auflade- und Entladestromes wiedergeben. Die Stromwerte sind teils aus beobachteten Aufladungen in Ladezeiten von 1 bis 15 Minuten gewonnen, teils aus graphischer Differentation der aufgetragenen Elektrizitätsmengen Kurven (Fig. 4) her-

Tabelle 3.

V = Spannung in Volt; i = Strom in Sk.-Teilen : min.

V 82,9		165		325		409,5		
t	i	t	i	t	i	t	i	
2,5	9,4	3,5	13			7,5	17	
7	3,2	8,5	6			16	8,4	
15	1,3	16,5	2,9			26	5,1	
35	0 5	27	1,8			34,5	4.2	
51,5	0,5	61	1,1			46	3,4	
93	0,3	85	0,7			58	3,1	Ladung
110	0,2	200	0,2			99	1,8	
140	0,2					180	0,9	
182	0,04					210	0,8	
240	0,03					293	0,6	
3,5	6			12	7,3	7,5	14	
7,5	2,8			25	3,7	15	7,6	
13,5	2,5			59	1,2	28	4,4	
26,5	0,6			126	0,6	42	2,0	
50	0,5			193	0,4	70	1,7	Entladung
72	0,3			313	0,2	92	1,2	
103	0,2			550	0,2	120	1,0	
145	0,1			670	0,1	146	0,8	
265	0,07			910	0,07	240	0,5	
445	0,04			1450	0,03	330	0,2	
625	0,03			2000	0,02	630	0,1	
925	0,02					1230	0,07	
						1900	0,04	

geleitet. Bei den Aufladeströmen ist stets der durch Leitung bedingte Anteil abgezogen, so daß allein der anomale Aufladestrom vorliegt.

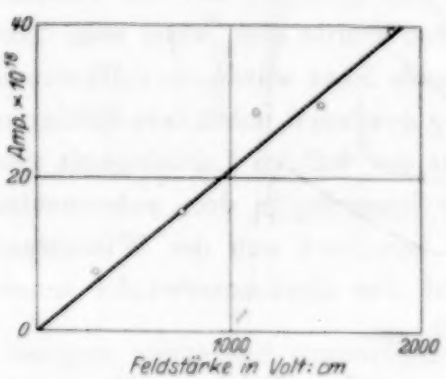


Fig. 5.

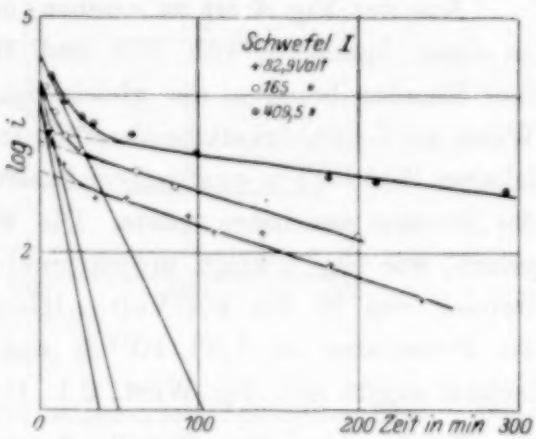


Fig. 6.

Die in Tabelle 3 angegebenen Stromwerte des Aufladestromes sind in Fig. 6 graphisch aufgetragen, und zwar als Abszisse die Zeit in Minuten, als Ordinate der Logarithmus der Ströme. Die ausgezogene Kurve ist

durch Summation von $2e$-Funktionen gewonnen, deren Konstanten aus Tabelle 4 zu entnehmen sind. In der Figur entsprechen den Funktionen die miteingezeichneten Geraden und der geradlinige Teil der ausgezogenen Kurven bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert.

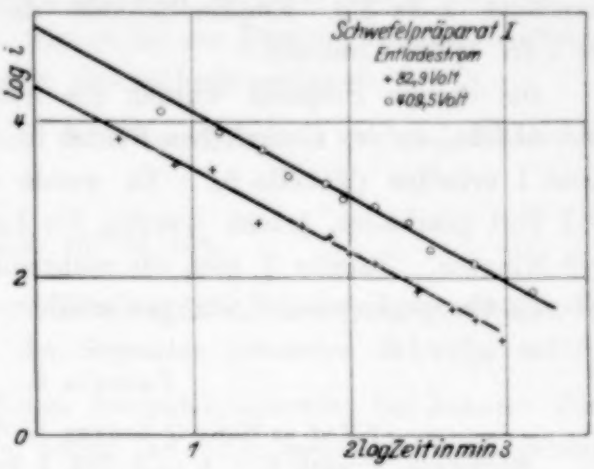


Fig. 7.

Der anomale Aufladestrom y_1 läßt sich also darstellen durch $y_1 = B_1\, e^{-\alpha_1 t} + B_2\, e^{-\alpha_2 t}$.

Die Konstanten B müßten nach der Theorie von Pellat sein $= \alpha \,.\, V \,.\, C \,.\, h$ (S. 721, Formel 2a), woraus sich der Wert von $h = B/\alpha V \,.\, C$ berechnen läßt. Die so erhaltenen Werte von h wachsen etwas mit Erhöhung der Spannung (Tabelle 4); $T = \frac{1}{\alpha}$ gibt also die Zeit in Minuten an, in welcher der Strom auf den e-ten Teil fällt. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß diese Werte mit der Erhöhung der Spannung zunehmen, daß also der anomale Aufladestrom rascher abklingt bei niederen Spannungen, als bei höheren.

Tabelle 4.

Spannung in Volt	α_1	$T_1 = \frac{1}{\alpha_1}$	α_2	$T_2 = \frac{1}{\alpha_2}$	B_1 in Amp. $.10^{16}$	B_2 in Amp. $.10^{16}$	$h \,.\, 10^3$	$h \,.\, 10^3$
82,9	0,23	4,6	0,0146	67	6	0,6	0,25	0,38
165	0,18	5,4	0,0138	72,5	10	1,5	0,25	0,5
409,5	0,096	10,4	0,0064	156	19	2	0,37	0,6

Der Entladestrom läßt sich nun jedenfalls nicht aus $2e$-Funktionen herleiten. Angenähert wird in dem untersuchten Zeitintervall der Verlauf des Stromes durch die Formel von Kohlrausch $y_2 = B\, t^{-n}$ dargestellt. Die B Werte sind der Spannung proportional, während n einen konstanten Wert ergibt (Tabelle 5, Fig. 7). Die graphische Auftragung von $\log t$ und $\log i$ gibt eine Gerade; es ist also $\log y = \text{const} - n \log t$, also $y = B\, t^{-n}$.

Tabelle 5.

Spannung 82,9 Volt: $B = 22$ Skt. : min. $= 133 \,.\, 10^{-17}$ Amp.
„ 409,5 „ : $B = 102$ Skt. : min. $= 620 \,.\, 10^{-17}$ Amp.
$n = -1{,}04$.

Schwefelpräparat II.

Auffangelektrode $d = 8$ mm, Abstand der Elektroden 3,8 mm, Furchenbreite 0,6 mm, Kapazität des Präparates gemessen 0,38 cm, hieraus berechnet $\varepsilon = 3{,}2$, Empfindlichkeit des Elektrometers 1 Sk.-Teil $= 4{,}45 \cdot 10^{-15}$ Coulomb.

Bei diesem Präparat wurden die Aufladungskurven nach Anlegen und Abschalten des elektrischen Feldes in derselben Weise, wie bei Präparat I erhalten (Tabelle 6). Es wurde nur mit einer Spannung von 235 Volt gearbeitet, jedoch wurden die Ladezeiten variiert von 60 bis 475 Minuten. Tabelle 7 gibt die während der ganzen Lade- und Entladezeit übergegangenen Ladungen wieder.

Tabelle 6.

t Zeit in Min., Q Ladung in Coulomb. . 10^{14}.
Entladung: 1. nach 240, 2. nach 120, 3. nach 60 Min. Ladungsdauer.

Ladung		Entladung					
		1		2		3	
t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0	0	13	354	2	220	2	158,3
5	48	41	343	4	214	4	152,3
15	93,5	140	307	12	202	6	148
35	126	175	297	21	189	10	143
55	160	235	291	33	184,5	13	139,5
95	201	355	283	60	173,5	27	132
135	243	475	278	120	166,6	42	125,2
195	308	595	274	240	159	60	113
240	368	775	270	300	143,4	240	93,9
		1075	263	360	137	300	89,8
		1375	257	900	129	420	88
		1675	252	1440	123	600	86
		1975	252	1620	122,2	720	84,9
		3235	252	1980	122	840	84
				2500	122	960	83,8
				2900	122	1080	83,8
						1400	83,8

Tabelle 7.

Ladungsdauer in Minuten	$\int J_1 dt$ in Coul. . 10^{14}	$\int J_2 dt$ in Coul. . 10^{14}	Influenzladung in Coul. . 10^{14}	Restladung in Coul. . 10^{14}	Leitungsstrom in Amp. . 10^{16}
60	166	82,2	—	83,8	2,3
120	228	106	101	122	1,68
240	368	106	—	252	1,73
475	—	—	—	445	1,54

Der Verlauf der Ladungskurven ist ein wesentlich anderer, als der beim Präparat I. Der Aufladestrom geht schon nach 120 Minuten Ladungsdauer in den Leitungsstrom über. Aus der Tabelle 7 ist weiter zu ersehen, daß die Restladung (Leitungsanteil) dividiert durch die Ladezeit einen konstanten Wert ergibt, wie es die zur Bestimmung der Leitfähigkeit fester Isolatoren entwickelte Meßmethode verlangt.

Der Widerstand ergibt sich für dieses Präparat zu $1{,}4 \cdot 10^{18}$ und für den Zentimeterwürfel zu

$$2{,}2 \cdot 10^{18}\ \Omega \cdot \text{cm}.$$

Die Leitfähigkeit ist also hier 10 mal größer, als das Leitvermögen des Präparates, welches den aus der Schmelze erstarrten Schwefel enthält.

Um die Leitfähigkeit dieses Schwefelpräparates bei höherer Temperatur untersuchen zu können, wurde das Aufsatzgefäß elektrisch geheizt. Ein an dem Aufsatzgefäß angebrachtes offenes Quecksilberthermometer, in dessen Kapillare sich ein dünner Eisendraht verschieben ließ, schaltete bei Überschreitung einer wie gewünscht eingestellten Temperaturgrenze den Hauptteil des Heizungsstromes ab, so daß die Heizung in Intervallen erfolgte. Im Innern des Gefäßes blieb jedoch die Temperatur leidlich konstant; sie wurde gemessen durch ein Thermoelement, welches mit einem Galvanometer in Verbindung stand. Die eine Lötstelle wurde direkt an dem Präparat angebracht, während die andere sich in einem Ölbad befand.

Sehr störend war bei diesen Messungen ein mit Erhöhung der Temperatur steigender Gang, und zwar in Richtung positiver Aufladung des Elektrometers. Die Ursache dieses Ganges, welcher nur, wie Kontrollversuche ergaben, von dem Präparat herrührte, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Jedenfalls rührte er nicht von einer chemischen Zersetzung her, da er sich auch bei einem auch auf höhere Temperatur gebrachten Bernsteinpräparat zeige. Es wurde zunächst angenommen, daß ein etwa vorhandenes Kontaktpotential — zwischen Schutzring- und Auffangeelektrode — diesen Strom bewirken könnte. Jedoch wurde nachgewiesen, daß erst eine Spannung von 20 Volt, welche an den Schutzring gelegt wurde, diesen Strom aufhob. Ein Kontaktpotential von dieser Größe ist jedoch ausgeschlossen. In der Hauptsache wird wahrscheinlich dieser Gang hervorgerufen durch eine Umlagerung von Ladungen im Innern des Dielektrikums, welche bei erhöhter Temperatur vor sich geht.

Höher als 36° konnte die Temperatur des Schwefelpräparates nicht gesteigert werden, da schon bei dieser Temperatur infolge Sublimation sich im Innern des Gefäßes kleine Kristalle ansetzten.

Tabelle 8. Spannung 235 Volt.

Temperatur in °C	Strom i in Amp. . 10^{16}	$\lg i$
18	1,6	0,2
29	3,8	0,6
36,7	7,2	0,9

In dem untersuchten Bereich steigt mit Erhöhung der Temperatur der Strom nicht linear, sondern exponentiell an.

II. Bernstein.

Als weitere Untersuchungssubstanz wurde Bernstein gewählt, welcher als Preßbernstein verarbeitet vom hiesigen Bernsteinwerk bezogen wurde. In der Literatur finden sich keine Angaben über die Leitfähigkeit und das sonstige Verhalten dieses Körpers unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes vor, obwohl gerade dieser Isolator wegen seiner guten isolierenden Eigenschaften und wohl auch wegen seiner Widerstandsfähigkeit chemischen Einflüssen gegenüber vielfach benutzt wird.

Auf der Drehbank wurden aus diesem Material Platten hergestellt und in bereits beschriebener Weise mit Graphitüberzügen versehen.

Vorversuche ergaben, daß die Leitfähigkeit außerordentlich klein war. Es war daher wichtig zur Steigerung der Meßgenauigkeit, namentlich um die hier besonders störenden Einflüsse der Inkonstanz der angelegten Spannung zu vermeiden, die Schaltung nach Fig. 3 zu benutzen, welche auch bei den späteren Messungen beibehalten wurde. Die Messungen wurden mit positiver und nach Abklingen der Nachwirkung mit der gleichen negativen Spannung ausgeführt. Durch Mittelwertbildung wurde eine Kurve erhalten, welche den richtigen Verlauf der Ladungen wiedergibt, da der Instrumentgang auf diese Weise eliminiert war.

Bernsteinpräparat I.

Auffangelektrode $d = 7{,}55$ mm; Abstand der Elektroden 2,56 mm; Furchenbreite 0,88 mm; Kapazität des Präparates gemessen 0,49 cm; hieraus berechnet $\varepsilon = 2{,}2$; Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Skalenteil $= 4{,}5 \cdot 10^{-15}$ Coul.

Die Aufladekurven sind bei diesem Bernsteinpräparat bei einer Temperatur von 17° im wesentlichen durch dielektrische Nachwirkung bedingt, während die Leitfähigkeit unmeßbar klein war (Tabelle 9). Nach 24 Stunden Ladungsdauer war eine durch Anlegen des Feldes bedingte Elektrometerbewegung nicht mehr zu beobachten, da nach dieser Zeit der anomale Aufladestrom unmeßbar klein geworden war. Es hatte dann den Anschein, als ob überhaupt keine Spannung an dem Präparat liege. Erst bei einer Temperatur von 21° war ein kleiner durch Leitung bedingter Anteil wahrnehmbar, welcher entsprechend mit Steigerung der Temperatur zunahm (Tabelle 9 und 10, Fig. 8). Bei 21° beträgt der Widerstand dieser Bernsteinprobe $1{,}4 \cdot 10^{20}\ \Omega$ cm.

Tabelle 9.

Temperatur in °C	Restladung in Coul. . 10^{15}	Ladungsdauer in Minuten	Leitungsstrom in Amp. . 10^{18}
17	0	420	0
21	33	390	1,4
25,7	113	390	4,7
31,5	193	390	3,8

[An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die obigen Widerstandsangaben, wie auch die der anderen Präparate, sich auf die Volumenleitfähigkeit beziehen. Untersucht man jedoch einen Isolator ohne Schutzring, also wie man ihn in der Praxis verwendet, so findet man, daß dann die Leitfähigkeit erheblich größer ist. Es kommt ein Betrag durch Oberflächenleitung hinzu, welcher auch bei sorgfältigster Reinigung bestehen bleibt. Dies geht aus folgender Versuchsreihe hervor, bei der ein zylinderförmiges gut poliertes Stück Preßbernstein auch im Vakuum untersucht wurde; eine Feuchtigkeitshaut auf der Oberfläche kam also auch nicht in Frage.

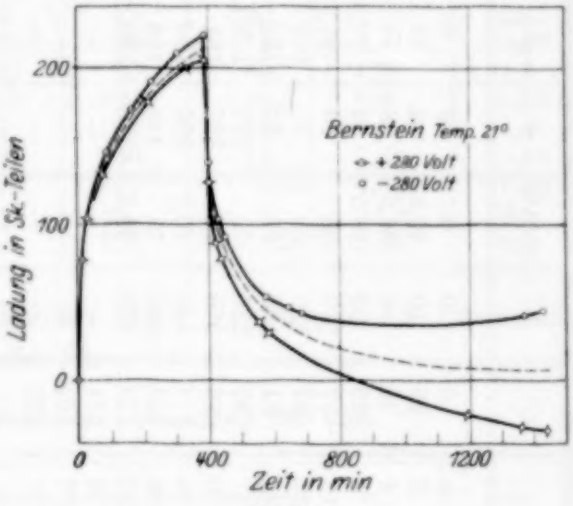


Fig. 8.

Nach Einlassen von Luft in das Gefäß stieg die Leitfähigkeit etwa um den 50fachen Betrag.

Tabelle 10. Spannung 280 Volt; t = Zeit in Minuten; Q = Ladung in Skalenteilen; $Q' = \frac{1}{2}(Q^+ + Q^-)$ in Coul. . 10^{14}.

t	Q^+	t	Q^-	t	$Q'(17^0)$	t	Q^+	t	Q^-	t	$Q'(21^0)$	t	$Q'(25{,}7^0)$	t	$Q'(31{,}5^0)$	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ladung
2	19	2	29	10	22,5	4	33	4	34,5	10	23,9	10	27	10	31,5	
4	33	4	38	30	34,9	6	44	6	43	30	41	30	45	30	56	
8	54	8	49	70	48,5	14	77,5	10	53	40	60	70	63	70	73,5	
10	62	12	57	110	56	20	91,5	14	62	110	69,8	110	70,8	110	83,9	
20	85	20	67	150	60	28	104	24	79,5	150	76	150	76,5	150	90	
30	98	34	81	190	63	74	132	34	95	190	80	190	81	190	94	
42	107	47	86	230	66	217	178	47	113	230	84	230	85	230	96,5	
54	114	60	99	270	68	335	181	65	132	270	87	270	88,2	270	99	
67	118	84	114	310	70,3	295	189	90	146	310	90,5	310	92	390	107	
87	127	103	125	390	75	348	193	163	173	390	93,9	390	96	—	—	
180	160	284	153	420	76,2	390	195	190	180	—	—	—	—	—	—	
224	168	346	161	—	—	—	—	225	191	—	—	—	—	—	—	
250	171	407	168	—	—	—	—	256	198	—	—	—	—	—	—	
299	176	420	170	—	—	—	—	306	210	—	—	—	—	—	—	
320	178	—	—	—	—	—	—	380	220	—	—	—	—	—	—	
420	185	—	—	—	—	—	—	390	222	—	—	—	—	—	—	
4	152	6	152	10	59,8	2	178	2	196	10	67,5	10	85,8	10	74	Entladung
6	139	10	132	20	48,6	4	161	4	171	20	55	20	67,5	20	67,5	
8	133	14	121	40	42,8	6	148	6	156	40	45	40	49	40	56,2	
12	124	20	109	80	33,7	8	137	8	147	80	33,8	80	42,3	80	48,2	
16	116	30	97	120	27,7	10	126	10	140	120	28	120	36,5	120	42,7	
24	104	62	78	200	21,6	12	118	12	134	200	18,9	200	30,2	200	36	
33	91	80	72	320	14.4	16	108	22	118	320	12,6	320	22,5	320	29,2	
48	85	252	33	440	10,4	22	98	38	103	440	9	440	17,1	440	23,4	
57	80,5	330	27	1000	- 0,5	30	88	52	96	640	5,4	640	12,5	640	19,3	
70	76	1040	23	—	—	38	85	60	92	800	3,3	900	11,3	800	19,3	
350	31,5	—	—	—	—	50	78	181	54	1000	3,3	—	—	900	19,3	
890	- 21	—	—	—	—	162	38	250	47	—	—	—	—	—	—	
1000	- 25	—	—	—	—	190	31,5	294	44	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	801	- 21,5	986	42,5	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	972	- 28,5	1040	45,5	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	1050	- 31	—	—	—	—	—	—	—	—	

Die Leitfähigkeit dieser Bernsteinprobe bei Zimmertemperatur ohne Schutzring betrug also $0{,}5 \cdot 10^{-17}$, während die Volumleitfähigkeit kleiner als 10^{-19} ist. Sicher hängt die Oberflächenleitung von der Art der Politur ab.

Tabelle 11. Spannung 80 Volt.
t = Zeit in Min. nach Anlage des Feldes. i in Amp. $\cdot 10^{15}$.

t	i	t	i
4	13,3	120	1,1
8	9,6	729	0,45
42	2,45	900	0,45

Der speziell im Instrument befindliche Bernsteinträger und das Präparat selber, welche nur gut abgedreht, jedoch nicht poliert waren, zeigten eine erheblich kleinere Oberflächenleitung. Eine Spannung von 1,5 Volt Nadel–Gehäuse gab keinen meßbaren durch Leitung verursachten Effekt.]

Tabelle 12.
Spannung 280 Volt. Temp. t = Zeit in Min. i = Strom in Skalenteilen/min. 10^2.

t	i_1	$\log t$	$\log i_1$	t	i_2	$\log t$	$\log i_2$
3	700	0,48	2,85	1,5	1800	0,18	3,26
5	550	0,7	2,74	3,5	1100	0,54	3,04
7	500	0,85	2,7	5	770	0,7	2,89
9	400	0,95	2,6	15	280	1,18	2,45
15	230	1,18	2,35	30	111	1,47	2,17
36	71	1,56	1,85	60	63	1,78	1,8
48	71	1,68	1,85	100	32,5	2,0	1,51
77	50	1,89	1,7	160	25	2,2	1,4
135	35	2,13	1,54	260	17	2,42	1,23
220	15	2,34	1,2	380	6,8	2,58	0,83
300	10	2,48	1,0	540	4	2,73	0,6
				720	2,5	2,86	0,4

Die Auflade- und Entladeströme sind in Tabelle 12 zusammengestellt, die Konstanten in Tabelle 13.

Tabelle 13. Aufladestrom. Spannung 280 Volt.

α_1	$T_1 = \frac{1}{\alpha_1}$	α_2	$T_2 = \frac{1}{\alpha_2}$	B_2 in Amp.	B_1 in Amp.	h_1	h_2
0,1	10	0,007	143	$0{,}6 \cdot 10^{-16}$	$4{,}3 \cdot 10^{-16}$	$0{,}13 \cdot 10^{-3}$	$0{,}34 \cdot 10^{-3}$

Der Aufladestrom läßt sich wie bei dem Schwefelpräparat I durch die Summe von 2 e-Funktionen darstellen (Fig. 9), deren Konstanten in Tabelle 13 zu finden sind. Die α_1- und α_2-Werte ergeben auf die gleiche

Spannung bezogen für beide Präparate fast den gleichen Wert, während die Konstanten B bei dem Bernsteinpräparat kleiner sind.

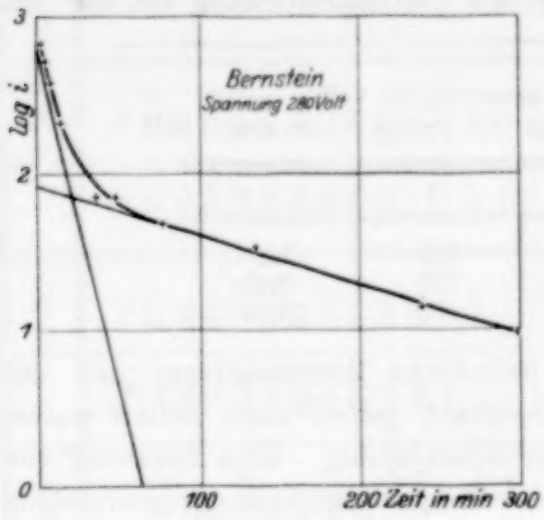


Fig. 9.

Der Verlauf des Entladestromes läßt sich annähernd durch die Kohlrauschsche Formel wiedergeben.

III. Paraffin.

Für die Paraffinuntersuchungen wurde reinstes Paraffin bezogen (Schmelzpunkt 60°), welches in der Mikroskopietechnik Verwendung findet. Das Präparat wurde durch Einschmelzen der Elektroden im Vakuum erhalten. Auffangelektrode $d = 7{,}1$ mm, Furchenbreite 0,65 mm, Abstand der Elektroden 1,6 mm, Kapazität des Präparats gemessen 0,51 cm.

Tabelle 14.

t = Zeit in Min. Q = Ladung in Coul. . 10^{14}. Spannung 280 Volt.

I		II		III		IV	
t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0	0	0	0	0	0	0	9
5	345	3,2	205	3,4	205	2,7	118
6,4	462,5	6,2	294	6,7	294	5,5	237
8	552	9,7	397	10,7	383	8,9	353
10,5	670	13,5	466	15	466	12,7	472
14,2	758	15	497	20	560	16,7	589
17,2	849			25,3	643	21	708
28	1119			28,9	710	25,3	825
30	1163			30	726	29,9	945
						45,3	1320
						70	1940
5	610	4	152	4	396	7	1035
10	525	8	144	6	359	13	920
16	465	18	123,7	10	322	16	870
21	430	180	62,3	14	294	20	825
29	397	242	58,9	20	270	26	780
39	363	475	37,7	30	234	37	684
50	338	585	34,2	50	202	52	635
194	240	1335	20,0	63	187	216	415
318	227	1390	20,0	110	154	246	395
358	227			285	105	1440	232
774	227			380	93,9	1680	225
				1450	40	2800	198

Die Messungen ergaben, daß das Leitvermögen abgenommen hatte, nachdem das Präparat mehrfach mit Spannung beansprucht war. Die Leitfähigkeit war fünfmal kleiner geworden, nachdem eine durchschnittliche Spannung von 350 Volt 120 Minuten an dem Präparat gelegen hatte. Es ist dies eine Erscheinung, die schon mehrfach an flüssigen Kohlenwasserstoffen beobachtet worden ist und so zu deuten ist, daß durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Reinigung des Materials bewirkt wird. Jedoch stellte sich nach der erwähnten elektrischen Beanspruchung ein stationärer Zustand heraus.

In Tabelle 14 gibt I die erste Messung an dem Paraffinpräparat wieder, II und III (Fig. 10) zwei Meßreihen bei der gleichen Spannung

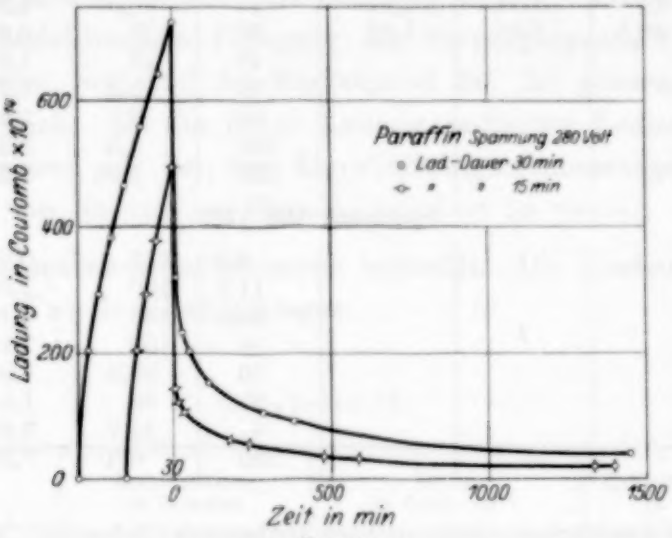


Fig. 10.

von 280 Volt und einer Ladungsdauer von 15 und 30 Minuten. Die übergegangenen Ladungen nach Abklingen der dielektrischen Erregung ergeben auf die gleiche Ladezeit bezogen einen konstanten Wert, den durch Leitung bedingten Anteil. IV in Tabelle 14 ist bei einer Spannung von 400 Volt ausgeführt. Der Widerstand des untersuchten Paraffinpräparates bei 17° ergibt sich bei einer Spannung von

280 Volt zu $3{,}7 \cdot 10^{18}\ \Omega \cdot$ cm,
400 Volt zu $2{,}5 \cdot 10^{18}\ \Omega \cdot$ cm,
im Mittel zu $3{,}1 \cdot 10^{18}\ \Omega \cdot$ cm.

Tabelle 15.

Spannung 280 Volt.

Aufladestrom: $n = -0{,}45$, $B = 7{,}8 \cdot 10^{-15}$ Amp.
Entladestrom: $n = -1{,}1$, $B = 16{,}5 \cdot 10^{-15}$ Amp.

Spannung 400 Volt.

Entladestrom: $n = -1{,}1$, $B = 43 \cdot 10^{-15}$ Amp.

Die Kohlrauschsche Formel läßt sich zur Wiedergabe des Verlaufs beider Ströme heranziehen, deren B- und n-Werte in Tabelle 15 eingetragen sind.

Tabelle 16.

t = Zeit in Minuten. Strom i in Millivoltzentimetern: Minuten.

t	i	$\log t$	$\log i$	i	t	$\log t$	$\log i$
				Spannung 280 Volt.			
1,8	296	0,26	2,47	5	164	0,7	2,21
5,2	182	0,72	2,26	8	84	0,8	1,92
11,7	131	1,07	2,16	12	64	1,08	1,81
32,3	88	1,51	1,94	17	36,9	1,23	1,57
110	42,5	2,04	1,63	25	31	1,4	1,5
				40	15	1,6	1,18
				56	11,2	1,75	1,05
				86	6,1	1,93	0,79
				200	2,5	2,3	0,4
				335	1,06	2,53	0,03
				Spannung 400 Volt			
				8,5	217	0,93	2,34
				11,5	160	1,06	2,2
				14,5	133	1,16	2,12
				18	100	1,26	2,0
				23	86,5	1,36	1,94
				31,5	59	1,5	1,77
				44	41,7	1,65	1,62
				230	6,3	2,36	0,8

Wie bei den übrigen untersuchten Isolatoren (Schwefel, Bernstein) zeigt sich auch bei dem Paraffinpräparat eine Rückstandsbildung nach Abschalten des elektrischen Feldes, während Arons[1] diese Erscheinung bei Paraffin nicht beobachtete. Bei den eigenen Messungen lagen die Elektroden auch gut an und außerdem war für die Reinheit des Paraffinpräparats genügend Sorge getragen.

5. Erhöhte Leitfähigkeit von Schwefel durch Bestrahlung mit γ- und Röntgenstrahlen. Bei folgenden Messungen wurde die durch Bestrahlung mit γ- und Röntgenstrahlen erhöhte Leitfähigkeit bei Schwefelpräparat I untersucht. Ein Milligramm Radiumbromid wurde außerhalb des Untersuchungsgefäßes in dem gewünschten Abstand auf einem Bleiklotz so angebracht, daß die durch 1 mm Blei gefilterte Strahlung das Schwefelpräparat gleichmäßig durchsetzen konnte, während die

[1] Wied. Ann. **35**, 291, 1888.

Strahlen 10 cm Blei durchsetzen mußten, um auf das Elektrometer zu gelangen.

Die Röntgenbestrahlung geschah durch eine Ionenröhre mittlerer Größe, welche durch einen Induktor mit angeschlossenem Gasunterbrecher gespeist wurde. Die Intensität der Strahlung wurde mit einem dicht neben dem Elektrometer aufgestellten Zweifadenelektrometer bestimmt, dessen Fäden auf die Beobachtungsskale projiziert wurden. So konnte durch Ablesung von Skalenteilen die Intensität der Strahlung während der eigentlichen Messung kontrolliert werden.

Es wurde zunächst wie bei den Eigenleitfähigkeitsmessungen verfahren. Die Spannung wurde eine Zeit lang angelegt und nach Zurückbildung der dielektrischen Erregung die übergegangenen Elektrizitätsmengen gemessen, während das Ra-Präparat bei der ganzen Messung in Wirksamkeit blieb. Da die durch Leitung bedingten Ladungen hierbei weit größer waren, als bei den Eigenleitfähigkeitsmessungen, brauchte die Spannung nur bis zu zwei Stunden angelegt zu werden.

Es wurde aus zwei Entfernungen bestrahlt. Die hierbei gefundenen Werte sind in Tabelle 17 eingetragen.

Tabelle 17.

Spannung in Volt	Ladungsdauer in Minuten	Strom in Amp. $\cdot 10^{16}$	Entfernung Ra-Präparat in Zentimetern
47,5	120	1,55	
81,2	90	1,87	
117	60	3,3	
165	40	4,4	15,2
246,5	40	5,5	
325	40	6,5	
570	20	9	
160	120	0,96	
245	120	1,43	41
407	120	2,26	

Fig. 11 gibt den Verlauf der Ströme in Abhängigkeit von der angelegten Spannung graphisch wieder. Es ist zu erwarten, daß bei höheren Feldstärken Sättigung des Stromes erreicht werden kann.

Die erhöhte Leitfähigkeit kann man auch in der Weise bestimmen, daß man den Strom nach Anlegen des elektrischen Feldes mit und ohne Bestrahlung beobachtet und aus der Differenz der beiden Stromwerte den

Radiumeffekt findet. Man verfährt dabei am besten so, daß man nach Anlegen der Spannung wartet, bis der anomale Aufladestrom sehr klein

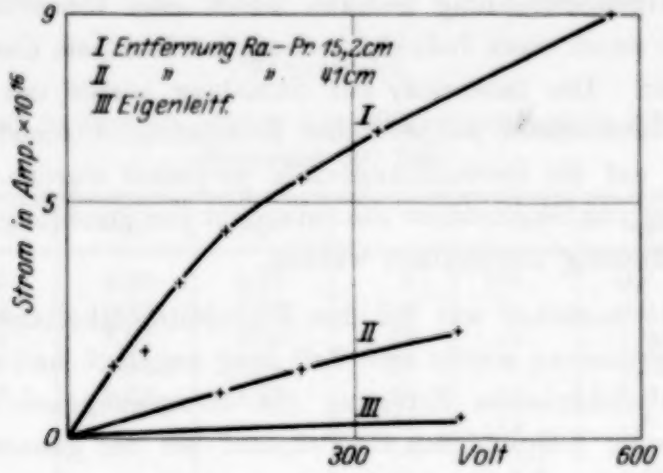


Fig. 11.

geworden ist, dann das Ra-Präparat zur Zeit Null einsetzt und den Strom als Funktion der Zeit mißt.

Tabelle 18.

t = Zeit in Minuten vom Einsetzen des Ra-Präparates an gerechnet.
i = Strom in Amp. . 10^{16}, V = Spannung in Volt.

V	41,1		82		160		240		410	
	t	i	t	i	t	i	t	i	t	i
	4,25	1,97	1,9	4	3,3	7,05	2,57	8,8	2,25	13,1
	7,87	2,1	3,8	4	5	7,2	3,91	7,6	3,75	13,4
	11,13	2,33	5,7	4,07	6,7	7,45	6,5	9,8	5,5	14,3
	14,5	2,39	7,4	4,35	8,3	7,8	8,9	10,2	10,8	14,7
	17,8	2,34	9,2	4,35	14,8	7,95	14	10,2	22,7	15
	21	2,37	12,7	4,38	18	7,95	16,5	10,2	26,1	15
	24	2,41	17,7	4,5	24,3	8	23,6	10,5	32,8	15
	27,3	2,4	24,5	4,5	30,5	8,15	26	10,5	36,1	15,1
	30,5	2,4	31,1	4,65	34,5	8,1	35,5	10,7	39,5	15,3
			37,7	4,65	36,7	8,15	37,8	10,9	42,8	15,2
			41	4,65			42,5	10,8	46	15,2
							44,8	10,8		
Ra entfernt	43	0,78	52,3	1,49	44	1,13	49,7	2,79	51,6	3,07
	45,5	0,53	55,1	0,76	45,8	1,27	51,3	1,91	53,7	2,08
	49,2	0,34	57,5	0,75	48,1	0,81	53,3	1,51	57,3	1,48
			59,8	0,54	54,5	0,66	55,8	1,21	61,8	1,36
			66,2	0,42	60,3	0,53	59,3	0,86	66,9	1,16
			67,3	0,35	67	0,45	63,4	0,73	73	1,0
			74,3	0,31			68,3	0,63	79,6	0,89
			86				74	0,62	87	0,82
							85,5	0,47		

Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen (Tabelle 18) an Schwefel wurde die zur Untersuchung benutzte Spannung 25 bis 50 Stunden angelegt. Der dann noch vorhandene durch Eigenleitfähigkeit und durch den nach dieser Ladungsdauer schon sehr klein gewordene durch Nachwirkung bedingte Strom, war gegenüber dem Radiumeffekt zu vernachlässigen. Es wurde aus einer Entfernung von 10 cm bestrahlt.

Aus der Fig. 12, bei welcher abweichend von der bisherigen Darstellung als Ordinate die Stromstärke eingetragen ist, ist ersichtlich, daß sich ein konstanter Wert nach etwa 30 Minuten einstellt. Nach Entfernen der Strahlungsquelle ist eine Nachwirkung der vorangegangenen Bestrahlung noch nach 40 Min. gut nachweisbar.

Becker[1] (S. 708) hat in ähnlicher Weise die Einwirkung von Radium an Glimmer und Schellack festgestellt; jedoch fand er, daß nur die α-Strahlung eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkte. Bei seinen

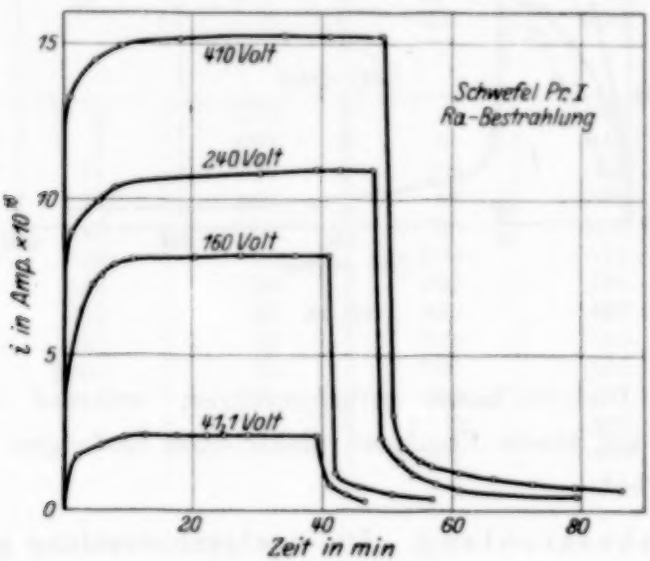


Fig. 12.

Untersuchungen wurde das Radium unmittelbar auf das Dielektrikum gelegt; ein dazwischen geschobenes dünnes Bleiblech hob den Effekt auf.

Aus der Fig. 13, welche die Aufladung mit und ohne Ra-Bestrahlung bei der gleichen Spannung von 327 Volt wiedergibt, ist zu entnehmen, daß die Nachwirkung und Rückstandserscheinungen fast gar nicht durch die Bestrahlung beeinflußt werden, wie die mit eingezeichnete Differenz-

[1] Ann. d. Phys. **12**, 124, 1903.

kurve zeigt, während die Leitfähigkeit durch die Bestrahlung erheblich zunimmt, Tabelle 19.

Dieses Resultat kann nur so gedeutet werden, daß Leitung und dielektrische Nachwirkung bzw. Rückstandsbildung, getrennte voneinander unabhängig verlaufende Vorgänge sind. Letztere Erscheinungen, welche man analog der magnetischen Hysteresis als „elektrische Hysteresis" bezeichnen kann, sind also wahrscheinlich auf Änderungen innerhalb der

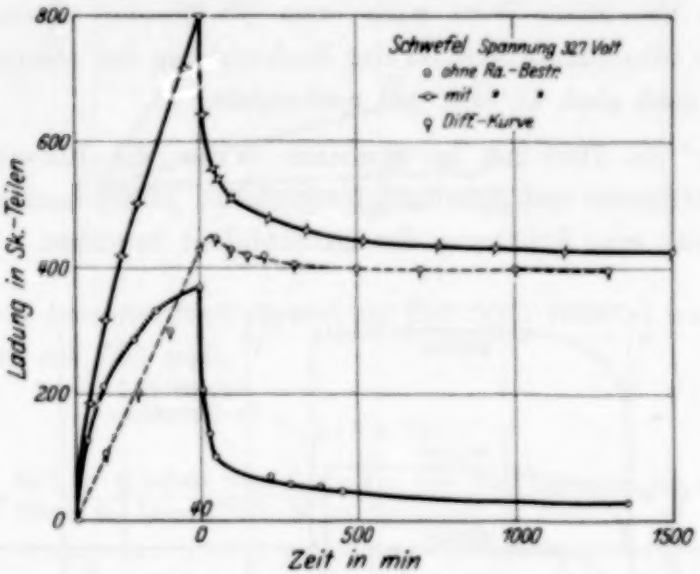


Fig. 13.

Moleküle des Dielektrikums zurückzuführen, während der variable Leitungsstrom auf einem Transport elektrischer Ladungen von Molekül zu Molekül beruht.

Röntgenbestrahlung. Die Röntgenbestrahlung geschah ebenfalls, nachdem die Spannung längere Zeit an dem Präparat gelegen hatte (Tabelle 20). Die Messungen ergaben, daß beim Einsetzen der Röntgenbestrahlung die Leitfähigkeit stark zunimmt. Bestrahlt wurde aus einer Entfernung von 2 m. Der Röhrenstrom betrug 2 mA. Die Strahlung wurde durch ein Zinkfilter von 1,5 mm Dicke gefiltert. Die Absorption der gefilterten Röntgenstrahlen betrug, in 1 cm Aluminium gemessen, 56 %, so daß die Wellenlänge des Strahlengemisches um 0,2 Å.-E. lag.

Die durch Bestrahlung des Schwefelpräparates hervorgerufenen Aufladungen des Elektrometers sind in dem untersuchten Intervall proportional der Spannungs- und der Belichtungszeit.

Obige Messungen lassen einen Vergleich mit den Resultaten, welche, Roos bei der Röntgenbestrahlung an Schwefel erhielt, nicht zu, da bei

Tabelle 19.

Spannung 327 Volt; t = Zeit in Minuten
Q = Ladung in Skalenteilen. Entfernung des Ra-Präparates 15,2 cm.

Ohne Bestrahlung		Mit Bestrahlung	
t	Q	t	Q
0	0	0	0
4	127	2	70
9	211	5	185
11	224	10	319
19	289	15	420
26	333	20	502
40	370	35	716
		40	800
	Entladung		
3	273	6	686
7	207	11	645
11	176	18	608
30	140	42	558
46	100	60	542
220	67	100	511
288	59	220	480
380	53	340	462
450	49	520	543
1360	30	760	437
		940	431
		1160	428
		1500	426

Tabelle 20.

Spannung in Volt	Belichtungsdauer in sec	Übergegangene Ladung in Skalenteilen		Mittel in Coul. 10^{15}
	10	6,	5,8	21,5
	20	11	11	40
82	30	16	17	60
	40	21,5	20	75
	60	32	29	112
	10	8	9	31
	20	17	18	64
160	30	23	23	82
	40	33	31	115
	60	43	42	155

letzteren Versuchen mit einer weit größeren Strahlungintensität gearbeitet wurde als bei den eigenen.

Die vorstehende Arbeit wurde im 1. Physikalischen Institut der Universität Königsberg i. Pr. ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Hoffmann meinen ergebensten Dank zu sagen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das ständige Interesse, das er dem Fortschreiten der Arbeit entgegengebracht hat.

Dank schulde ich ferner Herrn Prof. Dr. Kaufmann für Bereitstellung von Mitteln des Instituts, sowie für manchen wertvollen Ratschlag.

Bemerkung zu unserer Mitteilung: Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand[1].

Von **R. O. Herzog** und **W. Jancke** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 10. Oktober 1927.)

In der genannten Mitteilung haben wir die Notiz von G. W. Stewart, R. M. Morrow und E. W. Skinner[2] übersehen, in welcher ein Vergleich der Diagramme von festem und flüssigem Campher, Naphthalin, α- und β-Naphthol angegeben ist. Die Verfasser finden die intensiven Interferenzen in beiden Aggregatzuständen an gleichem Orte.

---

[1] ZS. f. Phys. **45**, 194, 1927.
[2] Phys. Rev. **27**, 104, 1926.

Berichtigung zu dem Aufsatz von G. Nyman: Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien[1].

Der Aufsatz ist eine fast wörtliche Übersetzung eines Artikels von Herrn Birger Nordfeldt: Mätning av dielektriska förluster medelst elektrostatisk wattmeter[2]. Dies hat Herr Nyman bei der Einsendung des Manuskripts und im weiteren Verlauf der Drucklegung verschwiegen.

Der Herausgeber.

---

[1] ZS. f. Phys. **37**, 907—910, 1926.
[2] Aseas egen tidning **12**, 4—6, 1920.

Zum Mehrkörperproblem der Quantentheorie.

Von **P. Jordan** [1] und **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

In Anlehnung an Dirac wird die symmetrische Lösung der Wellengleichung im Koordinatenraum für eine Anzahl elektrischer Teilchen unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung durch eine „Quantelung" der de Brogliewellen im dreidimensionalen Raum dargestellt.

Die sogenannte Wellengleichung im Koordinatenraum (mit den entsprechenden matrizenmechanischen Bewegungsgleichungen) bildet bekanntlich eine Umschreibung des Mehrkörperproblems der klassischen Punktmechanik, die allen Forderungen der Quantentheorie genügt, und die zu einer mit der Erfahrung übereinstimmenden quantitativen Behandlung der wichtigsten Probleme des Atombaues geführt hat. Es liegt jedoch in der Natur der Sache, daß das Anwendungsgebiet dieser Methode begrenzt ist, indem die klassischen Bewegungsgleichungen einer Anzahl elektrischer Teilchen nur dann auf Hamiltonsche Form gebracht werden können, wenn die endliche Ausbreitung der elektromagnetischen Felder vernachlässigt werden kann. Es ist deshalb noch nicht möglich gewesen, eine dem Wesen der Relativitätstheorie entsprechende Behandlung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems zu finden. In der klassischen Theorie wird die in Frage stehende Schwierigkeit bekanntlich dadurch überwunden, daß neben den Koordinaten der Teilchen die sogenannten Feldgrößen eingeführt werden, die besonderen Gleichungen, den Feldgleichungen, zu genügen haben, welche mit den Bewegungsgleichungen zusammen einem verallgemeinerten Hamiltonschen Prinzip gehorchen. In Analogie hierzu wird man wohl eine rationelle Lösung des allgemeinen Mehrkörperproblems der Quantentheorie erst in Zusammenhang mit einer Revision der gesamten Feldtheorie im Sinne der Quantenpostulate erwarten dürfen.

Grundlegend für die Bestrebungen in dieser Richtung war bekanntlich die von Einstein begründete Lichtquantentheorie, durch welche der in diesem Zusammenhang besonders wichtige Dualismus „Korpuskel-Welle" zuerst in die Physik eingeführt wurde. Für das Mehrkörperproblem kommen hierbei Einsteins Arbeiten über Gasentartung in Betracht, wo er im Anschluß an de Broglie ein ideales Gas mit einem

[1] International Education Board Fellow.

System von gequantelten Wellen im dreidimensionalen Raume verglichen hat[1]. Dieser Gesichtspunkt dürfte deshalb geeignet sein zu einem Angriff auf das relativistische Mehrkörperproblem, weil hierbei die Materie und das Feld mathematisch in gleichartiger Weise beschrieben werden, nämlich durch partielle Differentialgleichungen. In der Tat besitzen wir in der Wellenmechanik des Einkörperproblems in seinem Zusammenhang mit der Feldtheorie ein „klassisches Modell", das den Forderungen der Relativitätstheorie genügt, und es liegt deshalb nahe, zu versuchen, ob dieses als Grundlage für das Mehrkörperproblem benutzt werden kann, indem man die darin auftretenden Größen — elektromagnetische Potentiale und Schrödingersche Wellenfunktion — einer „Quantelung" unterwirft. Als Vorbereitung zu einem solchen Versuch zeigen wir in der vorliegenden Arbeit, daß es möglich ist, von diesem Gesichtspunkt aus in dem Spezialfall, wo die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Felder vernachlässigt wird, zu Resultaten zu gelangen, die mit der Wellengleichung im Koordinatenraum übereinstimmen. Wir schließen uns hierbei einer Arbeit von Dirac an, wo das entsprechende Problem für eine Anzahl von energetisch unabhängigen Teilchen gelöst wurde[2]. Wie Dirac, beschränken wir uns auf den Fall, wo die Eigenfunktionen im Koordinatenraum symmetrisch in den Teilchen sind, obgleich die Ergebnisse im Hinblick auf die von dem einen der Verfasser[3] neulich gegebene Verallgemeinerung von Diracs Betrachtungen wohl auch im antisymmetrischen Falle Gültigkeit haben dürften.

Mit dem Problem einer einheitlichen Behandlung von Licht- und Materiewellen hängen übrigens offensichtlich auch gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten zusammen, auf die Schrödinger[4] mit besonderem Nachdruck hingewiesen hat, und die darin zutage treten, daß es mit den bislang gebrauchten Hilfsmitteln — ohne eine „Quantelung" der Wellen — nicht möglich ist, ein „geschlossenes" System von Feldgleichungen aufzustellen, welches die Schrödingersche Theorie des Wasserstoffatoms in sich enthält. Insbesondere einige Tatsachen, zu deren Besprechung

---

[1] Vgl. hierzu die Untersuchungen von Born, Heisenberg und Jordan über die Schwankungseigenschaften der Strahlung, ferner die bedeutungsvollen Beiträge in dieser Richtung, die Dirac in seinen Untersuchungen über die Wechselwirkung von Strahlung und Materie gegeben hat, sowie eine bald erscheinende Arbeit von Pauli und Jordan über invariante Quantenelektrodynamik.

[2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

[3] P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 473, 1927. (Die Überlegungen dieser Arbeit sind in zwei Punkten nicht korrekt; eine Richtigstellung wird bald erfolgen.)

[4] E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.

wir in § 3 dieser Arbeit kommen, scheinen darauf hinzudeuten, daß auch für die von Schrödinger erörterten Schwierigkeiten eine naturgemäße Lösung zu finden sein wird durch die Fortführung derjenigen Theorie, zu der wir hier einen Beitrag liefern.

§ 1. Quantelung der de Brogliewellen im Falle elektrischer Wechselwirkung. Wir wollen ein System von Elektronenwellen betrachten, die teils von einem äußeren elektrostatischen Felde und teils von dem nach der Schrödingerschen Dichtehypothese berechneten Eigenfeld beeinflußt werden. Hierbei wollen wir sowohl die magnetischen Wechselwirkungen als auch den Einfluß der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektrischen Feldes und die Relativitätskorrektion vernachlässigen. Wir werden später diese Annahmen wesentlich verallgemeinern und insbesondere auch magnetische Kräfte mit berücksichtigen können. Um Konvergenzschwierigkeiten zu vermeiden, wollen wir ferner annehmen, daß die Wellen sich in einem endlichen geschlossenen Gefäß befinden, an dessen Wänden die Wellenamplituden und das elektrische Potential verschwinden mögen. Einen Punkt im Raume bezeichnen wir durch den von irgend einem festen Punkt zu ihm gezogenen Radiusvektor $\mathfrak{r}$. Eine Funktion φ des Punktes $\mathfrak{r}$ im Raume bezeichnen wir dementsprechend mit $\varphi(\mathfrak{r})$. Es seien nun $\varphi(\mathfrak{r}, t)$ und $\varphi^*(\mathfrak{r}, t)$ die konjugiert komplexen Wellenamplituden, als Funktionen von $\mathfrak{r}$ und der Zeit t betrachtet, und $V(\mathfrak{r}, t)$ bezeichne das elektrische Potential. Die Funktionen φ und φ^* sollen dann, abgesehen von einzelnen Punkten, wo das Potential des äußeren Feldes singulär wird (Punktladungen), folgende Differentialgleichungen befriedigen:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta\varphi + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \varepsilon V\varphi &= 0, \\ -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta\varphi^* - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi^*}{\partial t} - \varepsilon V\varphi^* &= 0, \\ \Delta V &= 4\pi\varepsilon\,.\,\varphi^*\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hier bedeutet h die Plancksche Konstante, μ die Masse und $-\varepsilon$ die Ladung des Elektrons, während Δ den Laplaceschen Differentialoperator bezeichnet[1]. Nach der dritten Gleichung können wir nun setzen:

$$V(\mathfrak{r}) = V_0(\mathfrak{r}) - \varepsilon\int G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,d\mathfrak{r}', \quad (2)$$

[1] Wir beschränken uns hier auf den Fall nur gleichartiger Teilchen; es bietet jedoch keine Schwierigkeit, in ähnlicher Weise mehrere Arten von Teilchen, etwa Protonen und Elektronen, zu berücksichtigen.

wo $V_0(\mathfrak{r})$ das Potential des „äußeren" Feldes im Punkte $\mathfrak{r}$ bezeichnet, während $G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ die Greensche Funktion der Laplaceschen Gleichung des von dem Gefäß bezeichneten Raumgebietes vorstellen soll und dv' ein Raumdifferential in der Umgebung des Punktes $\mathfrak{r}'$ bedeutet. Die Integration ist über dieses ganze Gebiet zu erstrecken. Wenn das Gefäß groß ist, gilt bekanntlich mit großer Annäherung

$$G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}, \tag{3}$$

wo $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|$ die Länge des Vektors $\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'$ bezeichnet, d. h. die Entfernung der Punkte $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$.

Das Gleichungssystem (2) läßt sich bekanntlich aus einem Hamiltonschen Prinzip ableiten, dem wir die folgende Form geben können:

$$\delta \int_{t_0}^{t} dt \int L \, dv = 0, \tag{4}$$

wo

$$L = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} (\operatorname{grad} \varphi^* . \operatorname{grad} \varphi) + \frac{h}{4\pi i}\left(\varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \varphi\right)$$
$$- \varepsilon V \varphi^* \varphi - \frac{1}{8\pi} (\operatorname{grad} (V - V_0))^2, \tag{5}$$

und wo die Variationen von φ^*, φ und V am Rande des fest gedachten raumzeitlichen Integrationsgebietes verschwinden sollen.

Es seien $u_s(\mathfrak{r})$ die normierten Eigenfunktionen der Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \Delta u + (E + \varepsilon V_0) u = 0, \tag{6}$$

und E_s seien die entsprechenden Eigenwerte, d. h. die Energiewerte des Systems, wenn das äußere Feld allein vorhanden ist. Wir können nun die Funktionen φ und φ^* nach den Eigenfunktionen u_s entwickeln, indem wir setzen

$$\left.\begin{aligned} \varphi(\mathfrak{r}, t) &= \sum_s b_s(t) \, u_s(\mathfrak{r}), \\ \varphi^*(\mathfrak{r}, t) &= \sum_s b_s^*(t) \, u_s(\mathfrak{r}), \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo b_s und b_s^* zueinander konjugiert komplexe Funktionen der Zeit allein sind. Führen wir diese Ausdrücke in L ein, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (2) und (6) auf Grund der Normierung der Eigenfunktionen $u_s(\mathfrak{r})$:

$$M = \int L \, dv = \sum_s b_s^* b_s E_s + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{\mu\nu\tau s} A(\mu\nu|\tau s) \, b_\tau^* b_s^* b_\mu b_\nu$$
$$+ \frac{h}{4\pi i} \sum_s \left(b_s^* \frac{d b_s}{dt} - \frac{d b_s^*}{dt} b_s\right), \tag{8}$$

wo

$$A(\mu\nu|\tau s) = \int\int G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'') \, u_\mu(\mathfrak{r}') \, u_\nu(\mathfrak{r}'') \, u_\tau(\mathfrak{r}') \, u_s(\mathfrak{r}'') \, dv' \, dv''. \tag{9}$$

Das Variationsprinzip (4) nimmt nun die Form

$$\delta \int M\,dt = 0 \tag{10}$$

an, welches die Form des Hamiltonschen Prinzips der Mechanik ist.

Berechnen wir demnächst die Totalenergie des Systems. Nach bekannten Sätzen der Wellenmechanik können wir setzen

$$E = \int dv \left| \frac{h^2}{8\pi^2\mu} (\operatorname{grad}\varphi^* . \operatorname{grad}\varphi) - \varepsilon V_0 \varphi^* \varphi + \frac{1}{8\pi} (\operatorname{grad}(V - V_0))^2 \right|, \tag{11}$$

woraus folgt:

$$E = \sum_s b_s^* b_s E_s + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{\mu\nu rs} A(\mu\nu|rs)\, b_r^* b_s^* b_\mu b_\nu. \tag{12}$$

Durch Vergleich mit (8) folgen nun aus (10) die folgenden kanonischen Gleichungen für b_s und b_s^*:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{db_s}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial b_s^*}, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{db_s^*}{dt} = \frac{\partial E}{\partial b_s}, \tag{13}$$

wonach $\frac{h}{2\pi i} b_s$ und b_s^* ein Paar kanonische Veränderliche darstellen.

Wegen des letzten Resultats können wir nun nach dem Vorgang von Dirac die Größen $\frac{h}{2\pi i} b_s$ und b_s^* durch konjugierte q-Zahlen $\frac{h}{2\pi i} b_s$, $b_s^\dagger$ ersetzen[1]. Die Größen b_s und $b_s^\dagger$ sollen demnach nicht „vertauschbar" sein, sondern der Relation

$$b_\nu^\dagger \cdot \frac{h}{2\pi i} b_\mu - \frac{h}{2\pi i} b_\mu \cdot b_\nu^\dagger = \frac{ih}{2\pi}\delta_{\mu\nu}$$

oder

$$b_\mu b_\nu^\dagger - b_\nu^\dagger b_\mu = \delta_{\mu\nu} \tag{14}$$

unterworfen sein, wodurch die Gleichungen (13) in die folgenden q-Zahlgleichungen übergehen:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{db_s}{dt} = Eb_s - b_s E, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{db_s^\dagger}{dt} = Eb_s^\dagger - b_s^\dagger E. \tag{15}$$

Um das Problem zu einem bestimmten zu machen, müssen wir aber noch eine Festsetzung über die Reihenfolge der Faktoren in dem Ausdruck für E treffen. Wir kommen auf diese Frage weiter unten zurück und begnügen uns für den Augenblick damit, die in (12) gewählte Reihenfolge den nun folgenden Überlegungen zugrunde zu legen.

---

[1] Über den Grund für den Gebrauch des Zeichens $b^\dagger$ statt b^* beim Übergang zu q-Zahlen siehe die Fußnote S. 756.

Durch die Beziehungen (14) und (15) werden bekanntlich die Forderungen der Quantentheorie erfüllt; wie wir nun sehen werden, führen diese Ansätze zu der in den Teilchen symmetrischen Lösung der entsprechenden Wellengleichung im Koordinatenraum. Wie der eine der Verfasser[1] gezeigt hat, stellen die Relationen (14) jedoch nicht die einzig mögliche Lösung des Problems der Einführung der Quantentheorie im vorliegenden Falle dar, sondern es gibt eine weitere Möglichkeit, welche — jedenfalls wenn die Wechselwirkung der Teilchen vernachlässigt wird — zu dem antisymmetrischen Falle der Koordinatenraumgleichung führt.

Wir führen nun, Dirac[2] folgend, anstatt der komplexen Amplituden b_s und $b_s^\dagger$ die reellen Größen N_s und Θ_s ein, indem wir setzen

$$b_s = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} \cdot N_s^{1/2}, \quad b_s^\dagger = N_s^{1/2} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s}, \tag{16}$$

wo die Eigenwerte N_s' der Größe N_s die anschauliche Bedeutung der möglichen Anzahlen von Elektronen im Zustand s bei Loslösung der gegenseitigen Kopplung der Elektronen haben[3]. Wir bekommen dann

$$E = \sum_s N_s E_s$$

$$+ \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{\mu\nu rs} A(\mu\nu|rs)\, N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_s^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_s - \Theta_\mu)} N_\mu^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_\nu} N_\nu^{1/2}, \tag{17}$$

während die Relationen, welche die Nichtvertauschbarkeit von N_μ und $e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_\mu}$ ausdrücken, folgende Form annehmen:

$$N_\mu e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_\mu} - e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_\mu} N_\mu = e^{\frac{2\mu i}{h}\Theta_\mu}. \tag{18}$$

Diese Relation zeigt, daß N_μ und Θ_μ kanonisch konjugiert sind, und daß $e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_\mu}$ als ein Operator betrachtet werden kann, der, auf eine Funktion der Größen N' angewandt, N_μ' durch $N_\mu' - 1$ ersetzt.

Es sei nun $\varphi(N_1', N_2', \ldots)$ diejenige Funktion der Größen $N_1', N_2', \ldots$, die nach der allgemeinen Theorie von Dirac und einem der Verfasser die Bedeutung hat, daß $|\varphi|^2$ die Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Größen N' bei Loslösung der gegenseitigen Kopplung der Elektronen

---

[1] P. Jordan, ZS. f. Phys., l. c.

[2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., l. c.

[3] Die Größe $b_s^\dagger$ geht aus b_s hervor, indem nicht nur i durch $-i$ ersetzt, sondern außerdem die Reihenfolge der Multiplikationen umgekehrt wird; wir gebrauchen deshalb die Bezeichnung $b^\dagger$ entsprechend einem kürzlich gemachten Vorschlag, solche „adjungierte" Größen durch ein † zu kennzeichnen.

darstellt, und die der Hamilton-Jacobischen Funktion der klassischen Mechanik entspricht. Sie befriedigt die folgende Gleichung vom Schrödingerschen Typus:

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi(N_1', N_2', \ldots)}{\partial t} = E\varphi(N_1', N_2', \ldots), \tag{19}$$

wo E durch den Ausdruck (17) gegeben sein soll. Auf Grund der Operatoreigenschaft der Größen $e^{\frac{2\pi i}{h}\sigma_\mu}$ kann dieselbe folgendermaßen umgeformt werden. Man hat

$$\begin{aligned} &N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\sigma_r} N_s^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\sigma_s-\sigma_\mu)} N_\mu^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h}\sigma_\nu} N_\nu^{1/2} \\ &= N_r^{1/2}(N_s-\delta_{rs})^{1/2}(N_\mu+1-\delta_{\mu s}-\delta_{\mu r})^{1/2}(N_\nu+1+\delta_{\mu\nu} \\ &\quad -\delta_{s\nu}-\delta_{r\nu}) e^{\frac{2\pi i}{h}(\sigma_r+\sigma_s-\sigma_\mu-\sigma_\nu)} \end{aligned} \tag{20}$$

und also

$$\begin{aligned} -\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial \varphi(N_1', N_2', \ldots)}{\partial t} &= \sum_s N_s' E_s \varphi(N_1', N_2', \ldots) \\ + \frac{\varepsilon^2}{2}\sum_{\mu\nu rs} A(\mu\nu|rs) N_s'^{1/2}(N_r'-\delta_{rs})^{1/2}(N_\nu'+1-\delta_{\nu s}-\delta_{\nu r})^{1/2}(N_\mu'+1 \\ + \delta_{\mu\nu}-\delta_{\mu s}-\delta_{\mu r})^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\sigma_r+\sigma_s-\sigma_\mu-\sigma_\nu)} \cdot \varphi(N_1', N_2', \ldots). \end{aligned} \tag{21}$$

Aus (21) ersieht man, daß die Eigenwerte der Größen N_r wirklich ganze Zahlen sind. Ferner folgert man leicht aus den Gleichungen (15), daß die Größe $N = \sum_s N_s = \sum_s b_s^\dagger b_s$ zeitlich konstant ist, d. h. eine Diagonalmatrix bildet, was der Erhaltung der Elektrizität auf Grund der „klassischen" Gleichungen (1) entspricht. Betrachten wir vorweg den Fall, daß nur ein einziges Teilchen vorhanden ist, so daß etwa

$$N_s' = \delta_{s\sigma}. \tag{22}$$

In diesem Falle muß sich der die Wechselwirkungsenergie darstellende Operator auf Null reduzieren. In der Tat bleiben in der Summe $\sum_{\mu\nu rs}$ gewiß nur Glieder mit $s = \sigma$ übrig. Diese enthalten aber den Faktor $N_r' - \delta_{r\sigma}$, der nach (22) stets verschwindet.

§ 2. Vergleich mit der Wellengleichung im Koordinatenraum. Zur Rechtfertigung der Gleichung (21) für den Fall mehrerer Teilchen haben wir sie zu vergleichen mit der von Dirac auf Grund der Schrödingerschen Methode gegebenen Darstellung des Mehrkörper-

problems mit symmetrischen Eigenfunktionen. Wir numerieren die Atome mit $k = 1, 2, \ldots N$; die Schrödingersche Gleichung lautet dann

$$\sum_k \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \Delta_k \psi - \varepsilon V_0(\mathfrak{r}_k) \cdot \psi \right\} + \varepsilon^2 \sum_{k<l} G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_l) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (23)$$

wo Δ_k den zu den Koordinaten des k-ten Teilchens gehörigen Laplaceschen Operator bezeichnet, während $\mathfrak{r}_k$ den Koordinatenvektor desselben Punktes bedeutet, und $G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_l)$ die zu den Lagen der beiden durch k und l bezeichneten Teilchen gehörige Greensche Funktion bezeichnet. Die Gleichung (23) lösen wir durch einen Ansatz

$$\psi = \sum_{n_1, n_2, \ldots} b(n_1, n_2, \ldots)\, u_{n_1}(\mathfrak{r}_1)\, u_{n_2}(\mathfrak{r}_2) \ldots, \quad (24)$$

wo die u_n wie im vorigen Paragraphen die Eigenfunktionen des ungestörten Einelektronenproblems bedeuten. Es muß dabei $b(n_1, n_2, \ldots)$ eine symmetrische Funktion seiner Argumente sein. Einsetzen von (24) in (23) ergibt mit Rücksicht auf (6)

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b(n_1, n_2, \ldots)}{\partial t} = \sum_k E_{n_k} b(n_1, n_2, \ldots)$$

$$+ \varepsilon^2 \sum_{k<l} \sum_{m_k m_l} A(m_k m_l | n_k n_l)\, b(n_1, n_2, \ldots, m_k, \ldots, m_l, \ldots). \quad (25)$$

Da b in $n_1, n_2, \ldots$ symmetrisch ist, können wir diese Größe auch als Funktion der Zahlen $N_1', N_2', \ldots$ betrachten, wo N_r' die Anzahl derjenigen n_k bezeichnet, die gleich r sind; d. h. N_r' hat dieselbe Bedeutung wie im vorigen Paragraphen. Hierbei müssen wir, wie bei Dirac erläutert, wegen der Bedeutung von $|b|^2$ als Zustandswahrscheinlichkeit die Normierung ändern; wir setzen mit Dirac

$$b(N_1', N_2', \ldots) = \left(\frac{N'!}{N_1'!\, N_2'! \ldots} \right)^{1/2} b(n_1, n_2, \ldots), \quad (26)$$

wo $N' = \sum_k N_r'$ ist und die $n_1, n_2, \ldots$ eins der zu den bestimmten Zahlen $N_1', N_2', \ldots$ gehörigen Wertsysteme der Zahlen n_k bezeichnen. Es wird nunmehr, wie leicht ersichtlich, auch bei zusammenfallenden Indizes

$$b(n_1, n_2, \ldots, n_{k-1}, m_k, n_{k+1}, \ldots, n_{l-1}, m_l, m_{l+1}, \ldots)$$

$$= e^{\frac{2\pi i}{h}(\sigma_{n_k} + \sigma_{n_l} - \sigma_{m_k} - \sigma_{m_l})} \left(\frac{N_1'!\, N_2'! \ldots}{N'!} \right)^{1/2} b(N_1', N_2', \ldots), \quad (27)$$

wo $e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_\mu}$, wie vorhin, einen Operator bezeichnet, der, auf eine Funktion der zu Θ_μ gehörigen Größe N'_μ angewandt, die Zahl N'_μ durch $N'_\mu - 1$ ersetzt. Damit erhalten wir

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b(N'_1, N'_2, \ldots)}{\partial t} = b(N'_1, N'_2, \ldots)\cdot\sum_r N'_r E_r$$
$$+\varepsilon^2\sum_{k<l}\sum_{m_k m_l} A(m_k m_l | n_k n_l)\cdot(N'_1!\, N'_2! \ldots)^{-1/2}$$
$$\cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_{n_k}+\Theta_{n_l}-\Theta_{m_k}-\Theta_{m_l})}(N'_1!\, N'_2! \ldots)^{1/2}\, b(N'_1, N'_2, \ldots). \quad (28)$$

Wir führen die Summation so aus, daß wir zunächst bei festen k, l die Zahlen $\mu = m_k$, $\nu = m_l$ alle Werte 1, 2, ... durchlaufen lassen; so entsteht also eine Summe $\sum_{\mu\nu} A(\mu\nu|n_k n_l)$. Die Summation nach k und l geschieht so, daß wir diejenigen Glieder zusammenfassen, in denen $n_k = r$ und $n_l = s$ wird. Bei einem bestimmten Wertsystem $n_1, n_2, \ldots$ sind dies $N'_r N'_s$ Glieder, wenn $r \neq s$, und $\frac{1}{2}N'_r(N'_r - 1)$, wenn $r = s$; aber im ersten Falle muß noch ein Faktor $\frac{1}{2}$ hinzugefügt werden, weil sonst bei der Summation nach r und s jedes Elektronenpaar doppelt gezählt werden würde. Also bekommen wir endlich

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b(N'_1, N'_2, \ldots)}{\partial t} = b(N'_1, N'_2, \ldots)\sum_r N_r E_r$$
$$+\frac{\varepsilon^2}{2}\sum_{\mu\nu rs} A(\mu\nu|rs)N'_r(N'_s-\delta_{rs})\{N'_1!\, N'_2!\ldots\}^{-1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_r+\Theta_s-\Theta_\mu-\Theta_\nu)}$$
$$\{N'_1!\, N'_2!\ldots\}^{1/2}\, b(N'_1, N'_2, \ldots). \quad (29)$$

Es ist aber

$$\left\{\prod_\varrho N'_\varrho!\right\}^{-1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_r+\Theta_s-\Theta_\mu-\Theta_\nu)}\left\{\prod_\sigma N'_\sigma!\right\}^{1/2}$$
$$= \left\{\prod_\varrho N'_\varrho!\right\}^{-1/2}\cdot\left\{\prod_\sigma (N'_\sigma-\delta_{\sigma r}-\delta_{\sigma s}+\delta_{\sigma\mu}+\delta_{\sigma\nu})!\right\}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_r+\Theta_s-\Theta_\mu-\Theta_\nu)}$$
$$= \{N'_r(N'_s-\delta_{rs})\}^{-1/2}\{(N'_\nu+1-\delta_{\nu s}-\delta_{\nu r})(N'_\mu+1+\delta_{\mu\nu}$$
$$-\delta_{\mu s}-\delta_{\mu r})\}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\Theta_r+\Theta_s-\Theta_\mu-\Theta_\nu)}, \quad (30)$$

folglich ist (29) dieselbe Gleichung wie (21), oder

$$\varphi(N'_1, N'_2, \ldots) = b(N'_1, N'_2, \ldots). \quad (31)$$

§ 3. Zur Frage der Reihenfolge der Faktoren in dem Energieausdruck. Wir wollen hier einige Bemerkungen über die Frage der Reihenfolge der Faktoren in dem Ausdruck (12) für die Gesamtenergie des Wellensystems machen und betrachten zu diesem Zwecke wieder das

Variationsprinzip (4). Es sei $\eta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'') = \eta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}')$ eine (singuläre) Matrix, die so definiert ist, daß

$$\int \eta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,dv' = \Delta\varphi(\mathfrak{r}). \tag{32}$$

Wir können dann schreiben

$$\int (\operatorname{grad}\varphi^* \operatorname{grad}\varphi)\,dv = -\int\int \eta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv'', \tag{33}$$

und folglich

$$\begin{aligned} L = \int L\,dv = \frac{h}{4\pi i}\int \left\{\varphi^*(\mathfrak{r})\frac{\partial\varphi(\mathfrak{r})}{\partial t} - \frac{\partial\varphi^*(\mathfrak{r})}{\partial t}\varphi(\mathfrak{r})\right\} dv \\ - \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\int\int \eta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv'' \\ + \frac{\varepsilon^2}{2}\int\int G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi^*(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv''. \end{aligned} \tag{34}$$

Ebenso bekommen wir

$$\begin{aligned} E = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\int\int \eta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv'' \\ - \varepsilon\int V_0\,\varphi^*\varphi\,dv + \frac{\varepsilon^2}{2}\int\int G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'')\,\varphi^*(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi^*(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv''. \end{aligned} \tag{35}$$

In dieser Form stellt (4) das Hamiltonsche Prinzip eines Systems von unendlich vielen Unbekannten dar, bei dem $\frac{h}{2\pi i}\varphi(\mathfrak{r})$ und $\varphi^*(\mathfrak{r})$ für alle Punkte $\mathfrak{r}$ des Raumes die Rolle der kanonischen Veränderlichen spielen. Durch Grenzübergang von dem Fall endlich vieler Unbekannten werden wir zu den folgenden Quantenbedingungen geführt:

$$\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'') - \varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''), \tag{36}$$

wo $\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')$ der von Dirac eingeführten symbolischen Funktion entspricht und, wenn $F(\mathfrak{r})$ eine beliebige Funktion von $\mathfrak{r}$ bedeutet, definiert wird durch

$$F(\mathfrak{r}) = \int F(\mathfrak{r}')\,\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})\,dv'. \tag{37}$$

In der Tat können wir, auf Grund von (36), wie leicht zu zeigen ist, die Gleichungen für φ und φ^*, deren klassisches Analogon aus dem Variationsprinzip (4) folgt, in der folgenden Form darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi(\mathfrak{r})}{\partial t} &= E\,\varphi(\mathfrak{r}) - \varphi(\mathfrak{r})\,E, \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi^\dagger(\mathfrak{r})}{\partial t} &= E\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}) - \varphi^\dagger(\mathfrak{r})\,E, \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

so daß die Forderungen der Quantentheorie wirklich erfüllt sind. Wenn wir (7) durch die entsprechenden q-Zahlengleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi(\mathfrak{r}) &= \sum_s b_s(t)\, u_s(\mathfrak{r}), \\ \varphi^\dagger(\mathfrak{r}) &= \sum_s b_s^\dagger(t)\, u_s(\mathfrak{r}) \end{aligned}\right\} \tag{7'}$$

ersetzen, so können wir direkt von (14) zu (36) übergehen, und umgekehrt [1].

In (35) haben wir diejenige Reihenfolge der Faktoren gewählt, die sich naturgemäß ergibt, wenn wir das Gleichungssystem (1) in die Quantentheorie übernehmen. Diese ist aber nicht richtig, wie ein Vergleich mit (12) auf Grund von (7) zeigt, sondern in dem letzten Gliede von (35) müssen beim Ersatz der c-Zahlgrößen φ, φ^* durch q-Zahlen φ, $\varphi^\dagger$ die beiden mittleren Faktoren $\varphi(\mathfrak{r}')$ und $\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')$ vertauscht werden. Nun ist nach (36)

$$\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'') = \varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}') + \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'').$$

Also folgt, wenn wir das in (35) auftretende E mit E' bezeichnen und E für den richtigen Energieausdruck schreiben:

$$E = E' - \frac{\varepsilon^2}{2}\iint G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\,\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')\,.\,dv'\,dv''$$

oder, wenn wir einen Augenblick von der Singularität von $G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'')$ für $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}''$ absehen:

$$E = E' - \frac{\varepsilon^2}{2}\int G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r})\,\varphi(\mathfrak{r})\,.\,dv. \tag{39}$$

Dieser Ausdruck hat eine anschauliche Bedeutung.

Klassisch ist nämlich die Wechselwirkungsenergie eines Systems von Massenpunkten, wenn zwischen je zweien eine Wechselwirkungsenergie $\varepsilon^2\, G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_l)$ besteht, gegeben durch

$$\frac{\varepsilon^2}{2}\sum_{k \neq l} G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_l) = \frac{\varepsilon^2}{2}\sum_{k,\,l} G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_l) - \frac{\varepsilon^2}{2}\sum_k G(\mathfrak{r}_k, \mathfrak{r}_k).$$

Wenn nun im Volumenelement dv' gerade $N(\mathfrak{r}')\,dv' = \varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,dv'$ dieser Massenpunkte liegen, so kann man die obige Summe ersetzen durch die Integrale:

$$\frac{\varepsilon^2}{2}\iint G(\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'')\,N(\mathfrak{r}')\,N(\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv'' - \frac{\varepsilon^2}{2}\int G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})\,N(\mathfrak{r})\,dv. \tag{40}$$

[1] Ausführlicher wird dieser Zusammenhang der Gleichungen (7'), (14), (36) in einer nachfolgenden Arbeit von Jordan erörtert. Über die Verallgemeinerung dieser Gleichungen in der relativistisch invarianten Quantenelektrodynamik siehe eine demnächst erscheinende Arbeit von Pauli und Jordan.

Derjenige Ausdruck der Wechselwirkungsenergie, den wir oben benutzt haben, ist also in der Tat genau derjenige, den man bei sinngemäßer Analogisierung der klassischen Theorie erwarten muß. Die nichtkommutative Multiplikation der Quantenmechanik macht es bemerkenswerterweise möglich, die Differenz eines zweifachen und eines einfachen Volumenintegrals in (40) durch ein einziges zweifaches Volumenintegral auszudrücken; dadurch wird es in der Quantenmechanik möglich, in analytisch einfacher Weise zum Ausdruck zu bringen, daß das „Eigenfeld" eines Elektrons auf dieses nicht in derselben Weise wirkt wie das „Außenfeld" — ein Unterschied, der innerhalb der klassischen Theorie sehr unbefriedigend und nur schwer exakt zu formulieren schien.

§ 4. Behandlung allgemeiner Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Wir wollen nun dazu übergehen, die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, soweit sie von der Größenordnung $1/c^2$ sind, mit zu berücksichtigen. Es müssen dann entsprechend auch die mit $1/c^2$ proportionalen Glieder in der Energie jedes einzelnen Teilchens berücksichtigt werden, die von der relativistischen Massenveränderlichkeit herrühren. Außerdem liefert die Retardierung der elektrischen (nicht der magnetischen) Kräfte bereits Energiekorrektionen der Größenordnung $1/c^2$; auf diese Korrektionen kommen wir am Schluß zurück. Bevor wir das soeben gestellte Problem genauer betrachten, wollen wir uns klarmachen, daß die in den vorangehenden Paragraphen erzielten Ergebnisse eine sehr weitgehende Verallgemeinerung gestatten. Wir wollen nämlich ein Mehrkörperproblem betrachten, dessen Energie in korpuskulartheoretischer Darstellung die Gestalt

$$H = \sum_{k=1}^{N} H_1(p_k, q_k) + \tfrac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N}{}' H_2(p_k, q_k; p_l, q_l) \tag{41}$$

besitzt. Hier kann die Energie $H_1(p_k, q_k)$ eines einzelnen Teilchens — durch p_k, q_k sollen sämtliche zum k-ten Teilchen gehörigen Impulse und Koordinaten angedeutet sein — ganz beliebig gewählt werden (jedoch für alle Teilchen in gleicher Weise); zwischen je zwei Massenpunkten soll dann eine gleichfalls beliebig zu wählende Wechselwirkung $H_2(p_k, q_k; p_l, q_l)$ bestehen, wobei

$$H_2(p_k, q_k; p_l, q_l) = H_2(p_l, q_l; p_k, q_k)$$

gewählt werden kann. Das Summenzeichen $\sum_{k,l}'$ soll bedeuten, daß wieder Summanden mit $k = l$ auszuschließen sind. Diese Voraussetzungen sind hinreichend, um die Anwendung der im vorangehenden entwickelten Überlegungen zu gestatten: Wir können unser Problem (41), wenn wir

nur die symmetrischen Eigenfunktionen betrachten, ersetzen durch ein äquivalentes Wellenproblem mit gequantelten Wellen. Die Energie des Gesamtsystems kann dargestellt werden durch die Größen $b_r^\dagger$, b_s bzw. die mit ihnen durch (7') verbundenen gequantelten Wellenamplituden $\varphi^\dagger(\mathfrak{r})$, $\varphi(\mathfrak{r})$; und zwar erhält man für diese Energie den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} H = &\int dv' \,.\, \varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\, H_1\Big(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'},\, q'\Big)\varphi(\mathfrak{r}') \\ &+ \frac{1}{2}\iint dv'\, dv''\,.\, \varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\, H_2\Big(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q'},\, q';\, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q''},\, q''\Big)\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}''). \end{aligned}\right\} \quad (42$$

Zum Beweise dieser allgemeinen Formel sind wörtlich dieselben Betrachtungen auszuführen, die wir oben für den speziellen Fall benutzt haben.

Wenn wir nun die magnetische Wechselwirkung der Elektronen zu bestimmen versuchen, so zeigt sich, daß die bisherigen Methoden keine eindeutige Vorschrift dafür liefern. Man kann klassisch diese Wechselwirkungen, wie von Darwin[1] gezeigt worden ist, aus einer Hamiltonfunktion

$$H_{kl} = -\frac{\varepsilon^2}{2c^2\mu^2}\frac{\mathfrak{p}_k\,\mathfrak{p}_l}{r_{kl}} \qquad (43)$$

berechnen, wo $\mathfrak{p}_k$ und $\mathfrak{p}_l$ die Impulsvektoren der Elektronen sind und $r_{kl} = |\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_l|$ ist. Bei den gewöhnlichen, auf die Matrizentheorie oder auf die Schrödingersche Wellengleichung im Koordinatenraum gegründeten Methoden ergibt sich nun für die exakte quantentheoretische Übersetzung dieser Gleichung eine Schwierigkeit daraus, daß in H_{kl} nichtvertauschbare Größen miteinander multipliziert sind, so daß die Forderung einer engen Analogie zur klassischen Formel (43) nicht ausreicht, um die Reihenfolge dieser Faktoren zu bestimmen[2]. Wir werden aber sehen, daß man bei der Darstellung der Elektronen durch gequantelte Wellen zwangläufig auf einen bestimmten Ansatz für die magnetische Wechselwirkungsenergie geführt wird. Indem wir diesen dann in die Form der Wechselwirkungsenergie in (42) bringen, erhalten wir vermöge unseres allgemeinen Satzes die Möglichkeit, rückwärts auch die Form (41) der Energie zu bestimmen und damit das exakte quantenmechanische Analogon der klassischen Formel (43) anzugeben.

---

[1] C. S. Darwin, Phil. Mag. **39**, 537, 1920.

[2] Eine solche Schwierigkeit tritt nicht auf bei Problemen vom gleichen Typus wie $H = \frac{1}{2m}\mathfrak{p}^2 - \frac{e^2}{r}$.

Benutzen wir die $\varphi(\mathfrak{r})$-Wellen zunächst in ihrer ungequantelten Form (also die Schrödingerschen Wellen eines einzigen Elektrons), so werden wir, wenn $\mathfrak{Z}(\mathfrak{r})$ die elektrische Stromdichte ist, die magnetische Wechselwirkungsenergie gemäß dem Biot-Savartschen Gesetz (wie auch aus dem wellenmechanischen Variationsprinzip folgt) darstellen in der Form

$$-\frac{1}{2c^2}\int\int \{\mathfrak{Z}(\mathfrak{r}')\,\mathfrak{Z}(\mathfrak{r}'')\}\,G(\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'')\,dv'\,dv''. \tag{44}$$

In der für uns in Betracht kommenden Annäherung haben wir dabei

$$\mathfrak{Z} = -\frac{\varepsilon}{2\mu}\frac{h}{2\pi i}\{\varphi^*\,\mathrm{grad}\,\varphi - \mathrm{grad}\,\varphi^*\,.\,\varphi\} \tag{45}$$

zu setzen. Gehen wir nun von den c-Zahlgrößen φ^*, φ zu q-Zahlen $\varphi^\dagger$, φ über, so haben wir den Ausdruck (44) in Rücksicht auf (45) zu ersetzen durch

$$\begin{aligned} H_1 = \frac{\varepsilon^2 h^2}{32\pi^2 c^2}\int\int dv'\,dv''\,G(\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'')\,\{&\varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\mathrm{grad}\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\mathrm{grad}\,\varphi(\mathfrak{r}'') \\ &- \varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\mathrm{grad}\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\mathrm{grad}\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'') \\ &- \mathrm{grad}\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\mathrm{grad}\,\varphi(\mathfrak{r}'') \\ &+ \mathrm{grad}\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\mathrm{grad}\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}'')\}. \end{aligned} \tag{46}$$

Diesen Ausdruck können wir durch partielle Integrationen in die Gestalt (42) bringen:

$$H_1 = \frac{\varepsilon^2 h^2}{32\pi^2 c^2}\int\int dv'\,dv''\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\,.\,\mathfrak{Q}\,.\,\varphi(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}''). \tag{47}$$

wobei der Operator $\mathfrak{Q}$ durch

$$\begin{aligned} \mathfrak{Q} &= G\,\mathrm{grad}'\,\mathrm{grad}''\cdots + \mathrm{grad}'\,G\,\mathrm{grad}''\cdots + \mathrm{grad}''\,G\,\mathrm{grad}'\cdots \\ &\quad + G\,\mathrm{grad}'\,\mathrm{grad}''\cdots \\ &= 2\,(\mathrm{grad}'\,G\,\mathrm{grad}''\cdots + \mathrm{grad}''\,G\,\mathrm{grad}'\cdots) \end{aligned} \tag{48}$$

gegeben ist. Dabei ist unter grad', grad'' die Gradientenbildung an Funktionen von $\mathfrak{r}'$ bzw. $\mathfrak{r}''$ zu verstehen; daß die beiden Ausdrücke (48) für $\mathfrak{Q}$ übereinstimmen, findet man unter Berücksichtigung von[1]

$$\mathrm{grad}'\,\mathrm{grad}''\,G = -\,\mathrm{div}'\,\mathrm{grad}'\,G = 0. \tag{49}$$

Aus (48) entnehmen wir dann das quantenmechanische Analogon der Formel (43) in der Gestalt

$$H_{kl} = -\frac{\varepsilon^2}{4c^2\mu^2}\left\{\mathfrak{p}_k\frac{1}{r}\mathfrak{p}_l + \mathfrak{p}_l\frac{1}{r}\mathfrak{p}_k\right\}. \tag{50}$$

[1] In Gleichung (49) tritt die Größe grad' grad'' G auf, die natürlich von dem Operator grad' grad'' $G\ldots$ in (48) wohl zu unterscheiden ist.

Wenngleich diese Formel abgeleitet wurde aus Betrachtungen, welche die Gültigkeit der Bose-Einsteinschen statt der Paulischen Statistik für Elektronen voraussetzen, so dürfte sie doch unabhängig von dieser Voraussetzung gültig sein; denn offenbar ist die Formel (50) von solcher Natur, daß sie keine Bezugnahme auf eine spezielle Wahl der Statistik mehr enthält.

Was endlich die mit $1/c^3$ proportionalen Effekte anbetrifft, die von der Retardierung der elektrischen Wechselwirkungen herrühren, so begnügen wir uns damit hervorzuheben, daß diese im Anschluß an die zitierte Darwinsche Untersuchung in ganz derselben Weise behandelt werden können, wie die magnetischen Wechselwirkungen.

Dem International Education Board haben wir zu danken für die Ermöglichung unserer Zusammenarbeit. Herrn Prof. Niels Bohr sind wir zu herzlichem Dank verpflichtet für viele lehrreiche Unterhaltungen über die Grundlagen der Quantentheorie.

Über Wellen und Korpuskeln in der Quantenmechanik.

Von **P. Jordan**, z. Z. in Kopenhagen.

(Eingegangen am 11. Oktober 1927.)

Bekanntlich hat Dirac gezeigt, wie man ein der Bose-Einsteinschen Statistik unterworfenes ideales Gas beschreiben kann durch die als q-Zahlen aufgefaßten Anzahlen von Atomen mit gewissen Energieen. Man kann allgemeiner die Anzahlen derjenigen Atome, bei denen irgend eine meßbare Größe β einen bestimmten Wert β' besitzt, als q-Zahlen betrachten. Die mathematischen und physikalischen Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Größen und ihre Bedeutung für die Probleme der räumlichen Dichteschwankungen werden erörtert.

Bekanntlich hat Dirac gezeigt, in welcher Weise man für ein der Bose-Einsteinschen Statistik unterworfenes Gas einerseits[1] Schrödingersche Eigenfunktionen im vieldimensionalen Koordinatenraum konstruieren kann, und wie man andererseits[2] im Spezialfall eines idealen Gases diese Eigenfunktionen in Zusammenhang bringen kann mit einer quantenmechanischen Beschreibung des Gases, welche sich auf die von Einstein herrührende Vorstellung gründet, daß ein solches Gas allgemein — wie im Spezialfall des Lichtquantengases — als ein dreidimensionales schwingendes Kontinuum mit gequantelten Eigenschwingungen aufzufassen sei. Von O. Klein und dem Verfasser ist diese zweite Darstellung ausgedehnt worden[3] auf den Fall eines Mehrkörperproblems mit einer beliebigen Wechselwirkungsenergie zwischen je zwei Teilchen.

In der vorliegenden Note gebe ich eine verallgemeinerte Darlegung aller dieser Überlegungen. Wenngleich die auszuführenden Verallgemeinerungen sehr naheliegend und einfach sind, so möchte ihre explizite Durchführung doch nicht überflüssig sein, da sie, wie mir scheint, eine sehr weitgehende und durchsichtige Aufklärung liefern über die mathematischen Zusammenhänge, welche dem quantenmechanischen Dualismus von Korpuskeln und gequantelten Wellen zugrunde liegen. Insbesondere scheinen sie eine abschließende Erklärung zu liefern für die von Einstein aufgedeckten Schwankungseigenschaften der Strahlung, welche bislang nur zum Teil quantenmechanisch gedeutet waren[4].

§ 1. Wir betrachten zunächst ein „ideales" Mehrkörperproblem ohne Wechselwirkung zwischen den Einzelatomen. Ein jedes dieser

[1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.
[2] Derselbe, ebenda **114**, 243, 1927.
[3] P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927.
[4] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.

Einzelatome möge f Freiheitsgrade haben, und es mögen bei einem einzelnen Atom etwa die Größen

$$\underset{(1)}{q},\ \underset{(2)}{q},\ \ldots,\ \underset{(f)}{q} \tag{1}$$

ein kanonisches Koordinatensystem bilden. Wir bezeichnen dieses Koordinatensystem zusammenfassend mit dem Buchstaben q und werden auch sonst im folgenden durchweg Bezeichnungen und Ausdrucksweisen gebrauchen, als wenn speziell $f = 1$ wäre; trotzdem beziehen sich alle Überlegungen durchaus auf den Fall eines beliebigen Wertes f.

Wir wollen nun die Diracsche Konstruktion von Eigenfunktionen des Gases aus den Schrödingerschen Eigenfunktionen des Einzelatoms anwenden auf beliebige Wahrscheinlichkeitsamplituden des Einzelatoms. Es sei also [1]

$$\Phi^{\beta\, Q}_{\alpha\, P} = \Phi_{\alpha P}(\beta', Q')$$

eine solche Amplitude für ein Einzelteilchen. Dann bilden wir für ein System von N der Einsteinschen Statistik gehorchenden, nicht in Wechselwirkung stehenden Teilchen die entsprechende Amplitude

$$\left.\begin{aligned} \Psi^{\beta\, Q}_{\alpha\, P} &= \Psi_{\alpha P}(\beta', \beta'', \ldots, \beta^{(N)};\ Q', Q'', \ldots, Q^{(N)}) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n} \prod_{k=1}^{N} \Phi_{\alpha P}(\beta^{(n_k)}, Q^{(k)}); \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

dabei bedeutet $\sum_{n}$ Summierung über alle Permutationen n_k der Zahlen $1, 2, \ldots, N$.

Diese Amplituden $\Psi^{\beta\, Q}_{\alpha\, P}$ gehorchen demselben Kombinationsgesetz, wie die Amplituden $\Phi^{\beta\, Q}_{\alpha\, P}$ beim Einzelteilchen. Es ist nämlich [2]

$$\begin{aligned} \sum_{Q'} \sum_{Q''} \cdots \sum_{Q^{(N)}} \Psi_{\alpha P}(\beta', \beta'', \ldots;\ Q', Q'', \ldots)\, \Psi_{P p}(Q', Q'', \ldots;\ q', q'', \ldots) \\ = \Psi_{\alpha p}(\beta', \beta'', \ldots;\ q', q'', \ldots), \end{aligned} \tag{3}$$

oder, wie wir kurz schreiben wollen:

$$\Psi^{\beta\, Q}_{\alpha\, P}\, \Psi^{Q\, q}_{P\, \alpha} = \Psi^{\beta\, q}_{\alpha\, p}. \tag{4}$$

---

[1] Bezüglich der angewandten Bezeichnungen vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 1, 1927; im folgenden als II bezeichnet. Die Amplitude $\Phi_{\alpha P}(\beta', Q')$ ist eine Funktion der Argumente β' und Q'. Die Funktionsform ist bestimmt durch den Charakter der Größen β, Q und α, P, wobei α ein kanonischer Impuls zu β und P ein Impuls zu Q ist; ihrem Absolutwert nach ist die Funktion $\Phi_{\alpha P}(\beta', Q')$ schon durch β, Q allein bestimmt.

[2] Das Zeichen $\sum$ bedeutet je nach den Umständen eine Summe oder ein Integral oder eine Summe von Summen und Integralen. Vgl. II, S. 4—5.

Der Beweis ergibt sich unmittelbar aus (2):

$$\frac{1}{(N!)^2}\overline{\sum_{Q'}}\,\overline{\sum_{Q''}}\cdots\overline{\sum_{Q^{(N)}}}\cdot\sum_{n\,m}\prod_{k=1}^{N}\Phi_{a\,P}(\beta^{(n_k)},\ Q^{(k)})\,\Phi_{P\,p}(Q^{(k)},\ q^{(m_k)})$$

$$=\frac{1}{(N!)^2}\sum_{n\,m}\prod_{k=1}^{N}\Phi_{a\,p}(\beta^{(n_k)},\ q^{(m_k)})=\frac{1}{N!}\sum_{n}\prod_{k=1}^{N}\Phi_{a\,P}(\beta^{(n_k)},\ q^{(k)}).\quad(5)$$

Aus (4) folgen insbesondere die Formeln

$$\Psi^{\beta\,Q}_{a\,P}\,\Psi^{Q\beta}_{P\,a}=\Psi^{\beta\beta}_{a\,a};\quad(6)$$

$$\left.\begin{aligned}\Psi^{\beta\beta}_{a\,a}\,\Psi^{\beta\,Q}_{a\,P}&=\Psi^{\beta\,Q}_{a\,P},\\ \Psi^{Q\beta}_{P\,a}\,\Psi^{\beta\,\beta}_{a\,a}&=\Psi^{Q\beta}_{P\,a}.\end{aligned}\right\}\quad(7)$$

Darin ist

$$\Psi^{\beta\beta}_{a\,a}=\Psi_{a\,a}(\beta',\beta'',\ldots;\bar\beta',\bar\beta'',\ldots)=\frac{1}{N!}\sum_{n}\prod_{k=1}^{N}\delta(\beta^{(n_k)}-\bar\beta^{(k)}).\quad(8)$$

§ 2. Wir wollen zur Vermeidung rein formaler Komplikationen in den folgenden Erörterungen die Annahme machen, daß jedes der Einzelatome des Gases nur endlich viele, sagen wir K Zustände annehmen kann. Dann hat jede der Größen β, α; q, p; Q, P usw. am Einzelatom K Eigenwerte [1], was die hier durchzuführenden Überlegungen sehr erleichtert. Wir können aber diese Überlegungen durch einen Grenzübergang $K\to\infty$ auch auf unendlich viele (diskrete oder kontinuierliche) Eigenwerte übertragen. Wir betrachten jetzt das ideale Gas — unabhängig von der Anzahl der vorhandenen Atome — als ein System von K Freiheitsgraden. Dieses System kann also beschrieben werden durch K vertauschbare, unabhängige q-Zahlgrößen

$$R_1,\ R_2,\ \ldots,\ R_K\quad(9)$$

mit zugehörigen Impulsen

$$T_1,\ T_2,\ \ldots,\ T_K.\quad(10)$$

Wir wollen nun zeigen, daß man insbesondere, wenn β eine beliebige Größe (d. h. also: ein kanonisches Größensystem $\underset{(1)}{\beta},\underset{(2)}{\beta},\ldots,\underset{(f)}{\beta}$) beim Einzelatom ist, für $R_1, R_2, \ldots, R_K$ die K Größen

$$N(\beta')\quad(\beta'=\text{Eigenwerte von }\beta)\quad(11)$$

wählen kann, welche folgende physikalische Bedeutung haben sollen: Eine Messung der Werte $N'(\beta')$ aller K Größen $N(\beta')$ ist gleichbedeutend

[1] Vgl. II, S. 9.

mit der Messung der verschiedenen Werte β' für alle vorhandenen Atome; und zwar ist $N'(\beta')$ gleich der Anzahl derjenigen Atome, bei denen β gerade den Wert β' besitzt. Die Größen $N(\beta')$ sind offenbar die naturgemäße Verallgemeinerung der von Dirac im Anschluß an Einstein eingeführten Größen N_r; wir erhalten aus $N(\beta')$ speziell die Größe N_r, indem wir für β die Energie des Einzelatoms und für β' den r-ten Eigenwert dieser Energie wählen. Die Eigenwerte jeder der Größen (11) sind für die Bose-Einsteinsche Statistik gleich

$$N'(\beta') = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{12}$$

Während so die Größen $N(\beta')$ durch Angabe von β physikalisch völlig definiert sind, besteht in der Definition der zugehörigen kanonisch konjugierten Phasen noch eine gewisse Willkür. Man kann aber bestimmte konjugierte Phasen zu den $N(\beta')$ kennzeichnen durch Hervorhebung eines bestimmten Impulses α zu β; wir bezeichnen dann die Größen (11) und ihre konjugierten Phasen durch

$$N(\beta'); \quad \Theta_\alpha(\beta'). \tag{13}$$

Die Eigenwerte der Phasen sind allgemein gegeben durch

$$0 \leqq \Theta'_\alpha(\beta') < h. \tag{14}$$

Betrachten wir nun neben den $N(\beta')$; $\Theta_\alpha(\beta')$ gewisse andere Größen $N(Q')$; $\Theta_P(Q')$ — wo also Q wieder eine meßbare Größe am Einzelatom mit einem zugehörigen Impuls P ist —, so muß es möglich sein, die q-Zahlen $N(Q')$; $\Theta_P(Q')$ als durch Multiplikationen und Additionen aufgebaute Funktionen der q-Zahlen $N(\beta')$; $\Theta_\alpha(\beta')$ darzustellen. Diesen Zusammenhang der $N(Q')$; $\Theta_P(Q')$ mit den $N(\beta')$; $\Theta_\alpha(\beta')$ formulieren wir folgendermaßen:

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} b_\alpha(\beta') &= e^{-\frac{2\pi i}{n}\Theta_\alpha(\beta')} \cdot \sqrt{N(\beta')}, \\ b^\dagger_\alpha(\beta') &= \sqrt{N(\beta')} \cdot e^{\frac{2\pi i}{n}\Theta_\alpha(\beta')}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und zwar wieder für jedes beliebige β, so daß wir z. B. auch $b_P(Q')$ und $b^\dagger_P(Q')$ definiert haben. Dann gelten die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} b_\alpha(\beta') &= \sum_{Q'} \Phi_{\alpha P}(\beta', Q')\, b_P(Q'), \\ b^\dagger_\alpha(\beta') &= \sum_{Q'} b^\dagger_P(Q')\, \Phi_{P\alpha}(Q', \beta'). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Ersetzen wir hier α durch $\bar{\alpha}$, wobei also $\bar{\alpha}$ wieder konjugiert zu α sein soll, so[1] multipliziert sich $\Phi_{\alpha\, P}(\beta', Q')$ mit einem Faktor $e^{iF(\beta')}$; also wird

$$\Theta_{\bar{\alpha}}(\beta') = \Theta_{\alpha}(\beta') - \frac{h}{2\pi} F(\beta'). \tag{17}$$

Diese Gleichung zeigt, in welcher Weise $\Theta_{\alpha}(\beta')$ von der Wahl des Impulses α zu β abhängt.

§ 3. Wir haben in § 2 einerseits die Eigenwerte $N'(\beta')$ der $N(\beta')$ durch die Eigenwerte der Größe β bei sämtlichen Einzelatomen ausgedrückt derart, daß eine Messung der $N(\beta')$ gleichbedeutend mit der Messung der β aller Einzelatome ist; und ein entsprechender Zusammenhang soll zwischen den $N(Q)$ und den Größen Q der Einzelatome bestehen. Andererseits haben wir mit den Formeln (15), (16) die Größen $N(Q')$ als Funktionen der $N(\beta')$; $\Theta_{\alpha}(\beta')$ definiert. Diese Formeln (15), (16) ergeben nach der allgemeinen Quantenmechanik einen statistischen Zusammenhang zwischen den $N(\beta')$ und den $N(Q')$, also auch einen statistischen Zusammenhang zwischen den Größen β aller Atome und den Q aller Atome. Wir müssen nun zeigen, daß dieser so bestimmte statistische Zusammenhang zwischen den β und Q aller Atome in der Tat der richtige ist, nämlich derselbe, den man aus den Amplituden $\psi_{\alpha\, P}^{\beta\, Q}$ des § 1 entnehmen kann. Ist aber dieser Beweis geführt, so werden wir eine vollständige Rechtfertigung der Ansätze von § 2 gegeben haben.

Mathematisch stellt sich der zu beweisende Satz folgendermaßen dar: Zu den kanonischen Größen $N(\beta')$; $\Theta_{\alpha}(\beta')$ und $N(Q')$; $\Theta_{P}(Q')$ beim Gesamtsystem gehört eine gewisse Eigenfunktion

$$\Phi^{N(\beta')\,N(Q')}_{-\Theta_{\alpha}(\beta'),\,-\Theta_{P}(Q')} = \Phi_{-\Theta_{\alpha}(\beta'),\,-\Theta_{P}(Q')}\big(N(\beta');\, N(Q')\big). \tag{18}$$

Sie hängt also ab von den K Argumenten $N(\beta')$ einerseits und den K Argumenten $N(Q')$ andererseits. Und sie ist gegeben:

a) Im Falle $\sum_{\beta'} N'(\beta') \neq \sum_{Q'} N(Q')$

durch
$$\Phi^{N(\beta')\,N(Q')}_{-\Theta_{\alpha}(\beta'),\,-\Theta_{P}(Q')} = 0. \tag{19}$$

b) Im Falle $\sum_{\beta'} N'(\beta') = \sum_{Q'} N'(Q') = N'$

durch
$$\Phi^{N(\beta')\,N(Q')}_{-\Theta_{\alpha}(\beta'),\,-\Theta_{P}(Q')} = N'!\left\{\prod_{\beta'} N'(\beta')! \prod_{Q'} N'(Q')!\right\}^{-\frac{1}{2}} \cdot \psi_{\alpha\, P}^{\beta\, Q}. \tag{20}$$

Es genügt, die Formeln (19), (20) zu beweisen für eine beliebige Größe β, während für Q eine spezielle, feste Größe genommen wird. Wir

[1] Vgl. II, S. 19—20.

wählen für Q die Energie W des Einzelatoms. Die Energie E des Gesamtgases ist in dem bislang ausschließlich berücksichtigten Falle eines idealen Gases gegeben durch

$$E = \sum_r W_r N_r. \tag{21}$$

In unserer Schreibweise können wir das bezeichnen durch

$$\left.\begin{aligned} E &= \sum_{Q'\,Q''} b_P^\dagger(Q')\, H_{PP}(Q', Q'')\, b_P(Q''); \\ H_{PP}(Q', Q'') &= \delta(Q' - Q'')\, . W_{Q'}. \end{aligned}\right| \tag{22}$$

Die Formel (16) lehrt danach, daß allgemein

$$E = \sum_{\beta'\,\beta''} b_\alpha^\dagger(\beta')\, H_{\alpha\alpha}(\beta', \beta'')\, b_\alpha(\beta'') \tag{23}$$

wird, wo

$$H_{\alpha\alpha}(\beta', \beta'') = \sum_{Q'\,Q''} \Phi_{\alpha P}(\beta', Q')\, H_{PP}(Q', Q'')\, \Phi_{P\alpha}(Q'', \beta'') \tag{24}$$

das β', β''-Element der Matrix H der Einzelenergie in einer Matrixdarstellung ist, in der Zeilen und Spalten durch die Eigenwerte von β bezeichnet werden. Mit (23) können wir dann die Amplitudengleichung

$$\left\{\sum_{\beta'\,\beta''} b_\alpha^\dagger(\beta')\, H_{\alpha\alpha}(\beta', \beta'')\, b_\alpha(\beta'') - E''\right\} \Phi^{N(\beta')\,N(Q')}_{\sigma_\alpha(\beta'),\ \sigma_P(Q')} = 0 \tag{25}$$

bilden; und nun folgt aus den Betrachtungen von Dirac, die hier ohne weiteres anwendbar sind, daß die Lösung wirklich die in (19), (20) angegebene Gestalt besitzt.

§ 4. Wenn wir wieder unter Q die Energie des Einzelatoms verstehen und durch β seinen Ort bezeichnen, so liefert uns die Formel (16) bzw. der aus ihr zu bildende Ausdruck $N(\beta') = b_\alpha^\dagger(\beta')\, b\ (\beta')$ die räumliche Dichte der Atome. In der eingangs erwähnten Arbeit von O. Klein und dem Verfasser ist die Amplitude $b_\alpha(\beta')$ der räumlichen Dichte mit $\varphi(\mathfrak{r}')$ bezeichnet worden. Die dort benutzte Beziehung

$$\varphi(\mathfrak{r}')\, \varphi^\dagger(\mathfrak{r}'') - \varphi^\dagger(\mathfrak{r}'')\, \varphi(\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'') \tag{26}$$

ist ebenso wie die bei den Diracschen b_r, $b_r^\dagger$ geltende Gleichung

$$b_r\, b_s^\dagger - b_s^\dagger\, b_r = \delta_{rs} \tag{27}$$

ein Spezialfall der allgemein für beliebiges β geltenden Regel[1]

$$b_\alpha(\beta')\, b_\alpha^\dagger(\beta'') - b_\alpha^\dagger(\beta'')\, b_\alpha(\beta') = \delta(\beta' - \beta''). \tag{28}$$

[1] Neben (15) gilt nämlich

$$b_\alpha(\beta') \quad \sqrt{N(\beta') + 1}\, .\, e^{-\frac{2\pi i}{n}\sigma_\alpha(\beta')}; \quad b_\alpha^\dagger(\beta') = e^{\frac{2\pi i}{n}\sigma_\alpha(\beta)} \sqrt{N(\beta') + 1}.$$

Wir haben soeben bereits einen Grenzübergang von K Eigenwerten der Größe β zu unendlich vielen, kontinuierlichen Eigenwerten vorgenommen. Dabei erhalten die Eigenwerte $N'(\beta')$ der $N(\beta')$ offenbar folgende Gestalt:

$$N'(\beta') = \sum_{\varrho} n_\varrho \, \delta(\beta' - \beta'_\varrho),$$

wo die n_ϱ ganze Zahlen und die β'_ϱ lauter verschiedene Eigenwerte von β sein sollen. In dieser Formel zeigt sich besonders deutlich die innige Verschmelzung von Wellen- und Korpuskularvorstellung, wie sie sich aus der Anwendung der charakteristischen quantenmechanischen Begriffe ergibt: Für die Wellenamplituden $\varphi(\mathfrak{r})$ gilt unbeschränkt das Superpositionsprinzip, bei uns vertreten durch die Formeln (16); trotzdem zeigt sich die korpuskulare Natur der Strahlung in schärfster Form, sobald wir die c-Zahlwerte von $N'(\mathfrak{r}') = \varphi^\dagger(\mathfrak{r}')\,\varphi(\mathfrak{r}')$ ins Auge fassen.

Die physikalische Notwendigkeit, die ungequantelten Maxwellschen Gleichungen der klassischen Theorie zu ersetzen durch ein quantenmechanisches gequanteltes Wellenfeld, zeigt sich bekanntlich, wenn wir absehen von allen Problemen der Wechselwirkung von Strahlung und Materie, nicht nur in der Gültigkeit des Planckschen statt des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes, sondern vor allem in den Schwankungseigenschaften der Strahlung; und aus diesen hat Einstein bekanntlich die ersten und stärksten Gründe für die korpuskulare Struktur der Strahlung abgeleitet. Schon in der ersten systematischen Untersuchung der von Heisenberg in die Quantentheorie eingeführten Gedanken konnte gezeigt werden, daß man ohne explizite Einführung korpuskularer Lichtquanten durch bloße Quantelung der Wellenamplitude jedenfalls das mittlere Schwankungsquadrat der Wellenenergie (bzw. der Teilchendichte) richtig erhalten kann [1], während die klassische Theorie bekanntlich in diesem Punkte zu einem falschen Ergebnis führte. Nun bildet aber natürlich dieses mittlere Schwankungsquadrat nur ein einzelnes Beispiel für die Abweichungen von der klassischen Theorie, die sich allgemein in allen Schwankungseigenschaften der Strahlung zeigen; und man wird deshalb von einer befriedigenden Theorie verlangen müssen, daß sie auch alle anderen Schwankungserscheinungen, für welche einfache Formeln gelten, in entsprechend einfacher Weise zu übersehen gestattet. In dieser Beziehung sind nun die Wahrscheinlichkeiten der extrem seltenen räumlichen Energieverteilungen besonders lehrreich; und die früher erhaltenen Ergebnisse bezüglich des mittleren Schwankungsquadrats konnten nur

[1] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

teilweise befriedigen, solange es nicht möglich war, sie durch eine Aufklärung über jene extrem seltenen Verteilungen zu ergänzen[1].

Thermodynamische Betrachtungen haben Einstein schon im Jahre 1905 für das Gültigkeitsgebiet des Wienschen statt des Planckschen Gesetzes zu folgendem Ergebnis geführt[2]: Ist monochromatische Strahlung von der Frequenz ν und der Energie E in das Volumen v_0 (durch spiegelnde Wände) eingeschlossen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment die ganze Strahlungsenergie in dem Teilvolumen v des Volumens v_0 befindet:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{E/h\nu}. \tag{29}$$

In dieser Formel sieht man unmittelbar die korpuskularen Quanten $h\nu$. Aber die elementaren Matrizenmethoden, die seinerzeit für die Bestimmung des mittleren Schwankungsquadrats benutzt wurden, gaben offenbar keine Möglichkeit einer von der Thermodynamik unabhängigen Ableitung der Einsteinschen Formel (29); sie erlaubten nicht einmal eine Formulierung der durch (29) beantworteten Frage. Denn mit den damaligen Hilfsmitteln konnten nur zeitliche Mittelwerte definiert werden, während für eine unmittelbare quantenmechanische Bestimmung physikalischer Wahrscheinlichkeiten damals noch keine Unterlagen vorhanden waren.

Inzwischen hat die allgemeine Formulierung der Quantenmechanik, wie sie von Dirac und dem Verfasser ausgeführt wurde, eine allgemeine Regel zur Bestimmung jeder denkbaren physikalischen Wahrscheinlichkeit gegeben, und es kann deshalb nunmehr die Frage aufgeworfen werden, ob in einem gequantelten Wellenfelde im Grenzfall des Wienschen Gesetzes wirklich die von der Thermodynamik geforderte Formel (29) richtig herauskommt. Diese Frage ist ohne weiteres zu bejahen auf Grund der Feststellungen, die wir im vorangehenden in Erweiterung der Diracschen Überlegungen gemacht haben. Denn diese Überlegungen zeigten, daß das gequantelte Wellenfeld in allen seinen physikalischen Eigenschaften, insbesondere also hinsichtlich seiner Intensitätsschwankungen äquivalent ist mit einem Korpuskularsystem (mit symmetrischen

[1] Hierauf bin ich seinerzeit in freundlichen brieflichen Mitteilungen von Herrn A. Einstein mehrfach hingewiesen worden.

[2] A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905. Wir haben hier h statt der von Einstein gebrauchten Bezeichnung $\frac{R}{N}\beta$ benutzt; im übrigen ist Einsteins Ergebnis wörtlich zitiert.

Eigenfunktionen); man bekommt also, indem man die Wahrscheinlichkeit W in (29) berechnet aus der Wahrscheinlichkeit

$$\left| \Phi^{N(\beta')\, N(Q')}_{-\Theta_\alpha(\beta'),\, -\Theta_p(Q')} \right|^2, \tag{30}$$

wobei wieder β den Ort und Q die Energie des Einzelteilchens bezeichnet, im Grenzfall des Wienschen Gesetzes dieselbe Formel wie in der klassischen Gastheorie.

§ 5. Wenden wir uns endlich zum Falle eines „Einsteinschen" Mehrkörperproblems mit Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, so ist zu sagen, daß die obigen Feststellungen über die Möglichkeit der Einführung allgemeiner Variablen $N(\beta')$; $\Theta_\alpha(\beta')$ und die allgemeinen Beziehungen (15), (16) auch hier gültig bleiben. Nur setzt sich jetzt eben die Energie des Gesamtsystems nicht mehr additiv aus den Energien der Einzelteilchen zusammen, und dies hat zur Folge, daß die „Schrödingergleichung" (25) eine andere Gestalt erhält, so daß ihre Lösung nicht mehr mit der in § 3 betrachteten Amplitude $\Phi^{N(\beta')\, N(Q')}_{-\Theta_\alpha(\beta'),\, -\Theta_p(Q')}$ identisch ist.

Für den Fall, daß die Gesamtenergie H in der korpuskulartheoretischen Darstellung die Form

$$H = \sum_{k=1}^{N} H^{(1)}(p_k, q_k) + \tfrac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N}{}' H^{(2)}(p_k, q_k; p_l, q_l) \tag{31}$$

besitzt, wo in der Summe $\sum_{k,l}'$ die Glieder mit $k = l$ auszulassen sind, hat man, wie O. Klein und der Verfasser gezeigt haben, die wellenmäßige Darstellung der Energie zu geben in der Form

$$E = \sum_{q'} b_p^\dagger(q') \cdot H^{(1)}(\bar{p}', q') \cdot b_p(q') + \tfrac{1}{2} \sum_{q'\, q''} b_p^\dagger(q')\, b_p^\dagger(q'') \cdot H^{(2)}(\bar{p}', q'; \bar{p}'', q'') \cdot b_p(q')\, b_p(q''). \tag{32}$$

Hier soll $\bar{p}$ den Operator von p in bezug auf q, p bedeuten; und $\bar{p}'$ bzw. $\bar{p}''$ soll jeweils auf Funktionen von q' bzw. q'' wirken. Die erste Summe in (32) stimmt überein mit (23).

Es ist nun aber (31) nicht die allgemeinste mögliche Gestalt der Wechselwirkungsenergie zwischen gleichartigen Teilchen; z. B. ist offenbar schon die Wechselwirkung zwischen geladenen, polarisierbaren Teilchen von einer allgemeineren Gestalt[1] als (31). Man kann aber die

[1] Ein erstes Teilchen induziert ein Moment in einem zweiten; dieses Moment ergibt eine Energie zwischen diesem zweiten und einem dritten Teilchen usf.

Ergebnisse von O. Klein und dem Verfasser wohl unmittelbar verallgemeinern auf den Fall einer Energie

$$H = \sum_{k=1}^{N} H^{(1)}(p_k, q_k) + \tfrac{1}{2!} \sum_{k,\,l=1}^{N}{}' H^{(2)}(p_k, q_k;\ p_l, q_l)$$
$$+ \tfrac{1}{3!} \sum_{k,\,l,\,j=1}^{N}{}'' H^{(3)}(p_k, q_k;\ p_l, q_l;\ p_j, q_j) + \cdots \qquad (33)$$

In jeder dieser endlich oder unendlich vielen Summen sollen alle Glieder mit (mindestens) zwei gleichen Indizes fortgelassen werden. Dann ergibt sich als naheliegende Verallgemeinerung von (32) für die Wellenenergie

$$E = \sum_{q'} b_p^\dagger(q') \cdot H^{(1)}(\bar{p}', q') \cdot b_p(q')$$
$$+ \tfrac{1}{2!} \sum_{q'\,q''} b_p^\dagger(q')\, b_p^\dagger(q'') \cdot H^{(2)}(\bar{p}', q';\ \bar{p}'', q'') \cdot b_p(q')\, b_p(q'')$$
$$+ \tfrac{1}{3!} \sum_{q'\,q''\,q'''} b_p^\dagger(q')\, b_p^\dagger(q'')\, b_p^\dagger(q''') \cdot H^{(3)}(\bar{p}', q';\ \bar{p}'', q'';\ \bar{p}''', q''')\, b_p(q')\, b_p(q'')\, b_p(q''')$$
$$+ \cdots \qquad (34)$$

Ich habe Herrn Prof. N. Bohr sehr zu danken für seine freundliche Anteilnahme an dieser Arbeit, und dem International Education Board für die Ermöglichung meines Kopenhagener Aufenhalts.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt).

Von **G. Sachs** und **H. Shoji** in Berlin-Dahlem.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1927.)

Unsymmetrie der Verfestigung durch bleibende Verformungen (Bauschingereffekt) und Beseitigung der Unsymmetrie durch Anlassen. — Herstellung von Messingkristallen. — Zugversuche. — Zug-Druckversuche ergeben gleiches Verhalten wie bei feinkristallinem Material. — Höchstwert des Bauschingereffekts. — Schwierigkeiten der Deutung. — Anhang: Dichteänderungen durch Verformung nicht nachweisbar.

Bei feinkristallinen Metallen in unbeanspruchtem Zustand (gegossen, geglüht) läßt sich eine Elastizitätsgrenze nicht mit Sicherheit nachweisen. Wie Fig. 1a veranschaulicht, treten mit zunehmender Belastung allmählich größer werdende bleibende Verformungen auf; und mit empfindlichen Meßverfahren können solche schon bei ganz geringen Beanspruchungen nachgewiesen werden.

Der Zustand des Stoffes wird hierdurch in der Weise verändert, daß bei einer zweiten Belastung in gleicher Richtung wie die erste erneute bleibende Verformungen erst bei so hohen Belastungen auftreten, daß der Zweig bleibender Verformungen in der neuen Kurve *b* in Fig. 1 eine Fortsetzung der ursprünglichen Kurve *a* ist[1]. Der Stoff ist verfestigt und besitzt nunmehr einen elastischen Bereich. Die Elastizität ist allerdings stets unvollkommen, da kleine bleibende Verformungen in Form einer Hysteresisschleife von der Belastungs- und Entlastungskurve eingeschlossen werden. Da jedoch diese Hysteresiseffekte gegenüber den eigentlichen plastischen Verformungen gering sind und die vorliegende Arbeit keine Erörterung der elastischen Unvollkommenheit bezweckt, kann bei einer solchen Kurve, wie sie Fig. 1b zeigt, mit einiger Berechtigung zwischen einem elastischen und plastischen Bereich unterschieden werden.

Wird jedoch auf einen vorverformten Stoff eine der ersten Beanspruchung entgegengesetzte aufgebracht, also z. B. Zug nach Druck, so ist der Charakter der Kurve (Fig. 1c) ein ganz anderer geworden[2].

[1] Die Kurven sind nach Versuchsprotokollen gezeichnet. Das Material ist Messing (72 % Kupfer).

[2] J. Bauschinger, Ziviling. **27**, 289—348, 1881; Mitt. Mech.-Techn. Labor. München, Heft 13, 1886; G. Masing und W. Mauksch, Wiss. Ver. Siemens-Konzern **4**, 74—90, 244—256, 1925; **5**, 142—155, 1926.

Schon bei sehr geringen Belastungen setzen wieder bleibende Verformungen ein, und der Übergang zwischen dem elastischen und plastischen Bereich ist ganz verwischt, viel mehr noch als im unbeanspruchten Zustand.

Die Verfestigung eines feinkristallinen Stoffes durch überelastische Beanspruchungen ist also eine sehr verwickelte richtungsabhängige Größe. Diese Unsymmetrie (Bauschingereffekt) läßt sich jedoch durch eine Glühbehandlung bei niedrigen Temperaturen beseitigen[1]. Die neue Kurve (Fig. 1 d) gilt für Beanspruchung in beiden Richtungen; sie ähnelt in ihrem Aussehen der ursprünglichen Kurve (Fig. 1 a), verläuft aber bei höheren Spannungswerten. Die zurückgebliebene Verfestigung des Stoffes ist dann also nicht mehr richtungsabhängig. Und zwar liegt im idealen Falle die neue Kurve (Fig. 1 d) zwischen den beiden Kurven des vorbeanspruchten

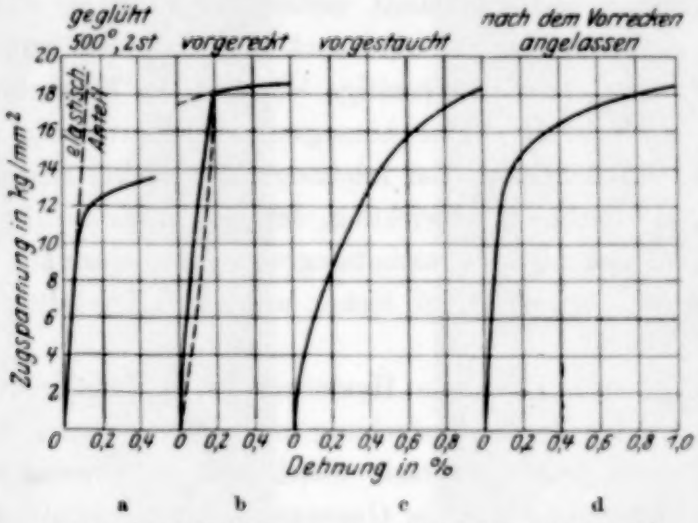


Fig. 1. Dehnungskurven von feinkristallinem Messing.

Stoffes (Fig. 1 b und c), wobei alle drei nach einer Verformung von 1 bis 2 % miteinander zusammenlaufen können. Durch höhere Glühtemperaturen wird die Lage der Kurve dann infolge Entfestigung herabgedrückt, ohne ihren charakteristischen Verlauf zu verändern. Bei erneuter Beanspruchung wiederholen sich die Vorgänge.

Es erscheint daher berechtigt, wie es Masing[2] getan hat, den Einfluß der Verformung in zwei Anteile aufzulösen:

Die eigentliche Verfestigung wird durch die Kurve nach dem Glühen bei niedrigen Temperaturen gekennzeichnet.

Die Unsymmetrie wird auf innere Spannungen zurückgeführt, deren Merkmal gerade die leichte Beseitigung durch Erwärmung ist. Solche

[1] G. Masing und W. Mauksch, a. a. O.

[2] G. Masing, Wiss. Ver. Siemens-Konzern **5**, 135–141, 1926.

inneren Spannungen müssen nach jeder inhomogenen Verformung im Stoffe zurückbleiben[1]. Durch Modellvorstellungen konnte schon Heyn[2] aus einer Inhomogenität die Unsymmetrieeffekte qualitativ verständlich machen. Als physikalischen Grund für die Inhomogenität führte Masing[3] die verschieden hohen Elastizitätsgrenzen der einzelnen Kristalle im Haufwerk ein. Er konnte auf Grund dieser Vorstellung aus der ursprünglichen Kurve die Kurve bei entgegengesetzter Beanspruchung angenähert rechnerisch erfassen[4]. Das Experiment ergab jedoch meist einen flacheren Kurvenverlauf als die Rechnung.

Bei Kristallen ist der Bauschingereffekt unter inhomogener Beanspruchung ebenfalls zu erwarten, da eine ungleichmäßige Beanspruchung in ganz gleichartiger Weise wie ein inhomogener Zustand des Stoffes innere Spannungen und die damit verbundenen Unsymmetrieeffekte zur Folge haben muß. In der Tat sind auch an gebogenem Steinsalz sowohl innere Spannungen als auch einseitige Verfestigung festgestellt[5].

Homogene Kristalle unter homogener Beanspruchung müßten sich jedoch danach durch Fehlen aller Inhomogenitätseffekte auszeichnen. Der Vorgang der elastischen Nachwirkung, der von v. Wartenberg ebenfalls mit den verschieden hohen Elastizitätsgrenzen der einzelnen Kristalle in Beziehung gesetzt wurde, wird bisher auch bei Kristallen als fehlend gemeldet[6].

Dagegen konnte elastische Hysteresis bei Aluminiumkristallen, die einer überelastischen Zugbeanspruchung unterworfen waren, nachgewiesen werden[7]. Jedoch trat Hysteresis dabei erst bei Überschreitung einer gewissen Beanspruchung auf, im Gegensatz zu feinkristallinem Material, wo sie schon bei den geringsten Belastungen merklich ist und mit einer scheinbaren Herabsetzung des Elastizitätsmoduls verbunden ist[8].

Es war danach zu erwarten, daß bei Kristallen ein Bauschingereffekt wenigstens nicht in dem Maße auftritt, wie bei feinkristallinem Material. Überraschenderweise ergaben aber die im folgenden beschriebenen Versuche

---

[1] M. Polanyi und G. Sachs, ZS. f. Phys. **33**, 692—705, 1925.

[2] E. Heyn, Festschr. Kaiser Wilhelm-Ges. S. 121—131, 1921; vgl. auch K. Hencky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 223—234, 1924.

[3] G. Masing, Wiss. Ver. Siemens-Konzern **3**, 231—239, 1924.

[4] G. Masing, Wiss. Ver. Siemens-Konzern **5**, 135—141, 1926.

[5] M. Polanyi und G. Sachs, a. a. O.

[6] H. v. Wartenberg, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **20**, 113—122, 1918; E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. Phys. **40**, 451—455, 1926.

[7] H. J. Gough, D. Hanson und S. J. Wright, Phil. Trans. (A) **226**, 1—30, 1926.

[8] W. Kuntze, ZS. f. Metallkunde, im Druck; W. Kuntze, G. Sachs und H. Sieglerschmidt, ZS. f. Metallkunde, im Druck.

an Messingkristallen ganz gleichartige Effekte wie bei feinkristallinem Material. Dieser Befund scheint im Widerspruch zu einer homogenen Beschaffenheit des Kristallgitters zu stehen.

Herstellung von Messingkristallen. Messingkristalle verschiedener Zusammensetzung wurden nach dem Verfahren von Bridgman[1] in der Weise hergestellt, daß ein Kohlerohr mit der Schmelze in einem elektrischen Ofen langsam herabgelassen wurde[2]. Das Messing wurde bei den ersten Versuchen aus Handelsmessing, bei den späteren aus Elektrolytkupfer und reinem Zink (Zink I von Kahlbaum) in einem Kohlerohrofen unter einer Boraxdecke eingeschmolzen und in das Kohlerohr eingegossen. Der Ofen wurde auf 50 bis 100° über dem Messing-

Fig. 2. Teilbild eines Messingkristallstäbchens mit Störungsherd, von dem aus strahlige Kristalle fortwachsen. (Geätzt mit konzentrierter Eisenchloridlösung und Salzsäure, zweifach vergrößert.)

Fig. 3. Teilbild eines Messingkristallstäbchens (Ms. 72, techn.) mit dendritischen Oberflächenzeichnungen. (Geätzt mit konzentrierter Eisenchloridlösung und Salzsäure, zweifach vergrößert.)

erstarrungsbeginn gehalten, möglichst so niedrig, daß das Zink nicht verdampfte. Eigenartige Störungserscheinungen traten in Form strahliger Kristalle auf, die entsprechend Fig. 2 von einigen Punkten der Oberfläche ausgingen und dann den ganzen oberen Teil der Probe erfüllten. Ihre Ursache ist vielleicht in der Verdampfung des Zinks zu suchen. Die gestörte Zone konnte auf wenige Zentimeter Länge dadurch herabgedrückt

[1] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts. Sciences **60**, 306—383, 1925.

[2] Vgl. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926; (A) **115**, 148—166, 1927.

werden, daß das Kohlerohr in einem Führungsrohr aus Porzellan herabgelassen wurde, das unten mit einem Pfropfen aus Asbestwolle dicht verschlossen war.

Vor den Versuchen wurden die Kristalle bei 700° sechs Stunden ausgeglüht, um sie zu homogenisieren. Erstarrte Mischkristalle sind bekanntlich in ihrer chemischen Zusammensetzung ungleichmäßig; durch längeres Glühen bei höheren Temperaturen kann aber örtlich ein Ausgleich der Zusammensetzung herbeigeführt werden.

Die erstarrten Kristalle ließen, wie Fig. 3 zeigt, auf der Oberfläche dendritische Zeichnungen erkennen, die durch Ätzen noch deutlicher wurden. Bei den reineren Kristallen waren die Zeichnungen wesentlich schwächer als bei den unreineren. Bei β-Messing, das in einem schmalen Schmelzintervall erstarrt, waren keine Dendriten zu beobachten.

Versuchsdurchführung. Von zwei Kristallen mit 72 % Kupfer wurden Probekörper nach Fig. 4 hergestellt, die auf Zug und Druck beansprucht werden konnten. Die Abmessungen wurden möglichst groß gewählt, um einen kleinen Spiegelapparat ansetzen zu können. Um die Dicke zu erhalten, wurden auf die schwach abgedrehten Kristalle Köpfe aus Messingrohr warm aufgezogen, verbolzt und in diese das Gewinde eingezogen. Die Länge war etwa $2^1/_2$ mal der Dicke, so daß einerseits ein Ausknicken bei Druckversuchen noch vermieden war, andererseits die Spannungsverteilung noch als einigermaßen gleichmäßig angesehen werden konnte. Die Versuche wurden an einer Spießmaschine bis 2000 bzw. 20000 kg Höchstlast durchgeführt; die Formänderungen wurden mit Hilfe eines kleinen Spiegelgerätes nach Martens von 10 mm Meßlänge bei 1000facher Vergrößerung gemessen.

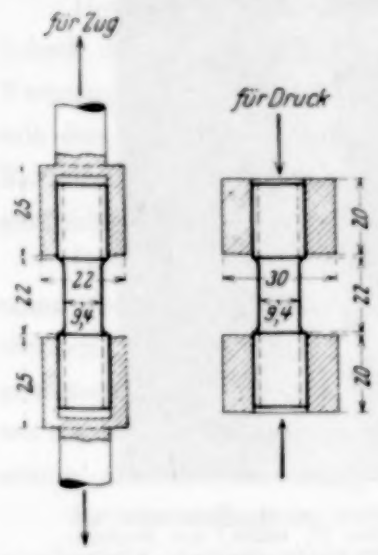


Fig. 4. Probekörper für Zug-Druckversuche.

Soweit unter einer Belastung stärkeres Fließen beobachtbar war, wurde die Ablesung nach einer halben Minute unter konstanter Last vorgenommen. Dies entspricht nach früheren Erfahrungen etwa einer laufenden Ablesung bei sehr geringer Versuchsgeschwindigkeit. Deutliches Nachfließen trat bei den Versuchen mit wechselnder Beanspruchung schon unter 1 kg/mm² Spannung auf.

An den Probestäben wurden abwechselnd Zug- und Druckversuche mit eingeschalteten Glühungen durchgeführt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Versuche an einer Kristallprobe, die abwechselnd um etwa 1,5 % gedehnt und gestaucht und nach dem 7. und 25. Versuch bei 270° angelassen wurde. An den anderen Probekörpern wurde der Verformungsbetrag größer gewählt oder von Versuch zu Versuch von 0,2 bis 6 % — mit und ohne eingeschaltete Glühungen bei 400° — erhöht.

Die Darstellung der Verformungskurve wurde in einem Quadranten vorgenommen. Die vielfach gebräuchliche Darstellung (Fig. 5), Zugspannungen und Dehnungen als Koordinaten des ersten Quadranten, Druckspannungen und Stauchungen als Koordinaten des dritten Quadranten zu wählen, wurde verlassen. Fig. 5 zeigt einige Versuche in dieser Darstellung, die allerdings die Aufeinanderfolge der Versuche sehr anschaulich macht. Es handelt sich jedoch bei diesen Versuchen nicht um eine Gegenüberstellung von Zug und Druck, sondern um die Feststellung der Abhängigkeit der Kurvenform von der Vorgeschichte.

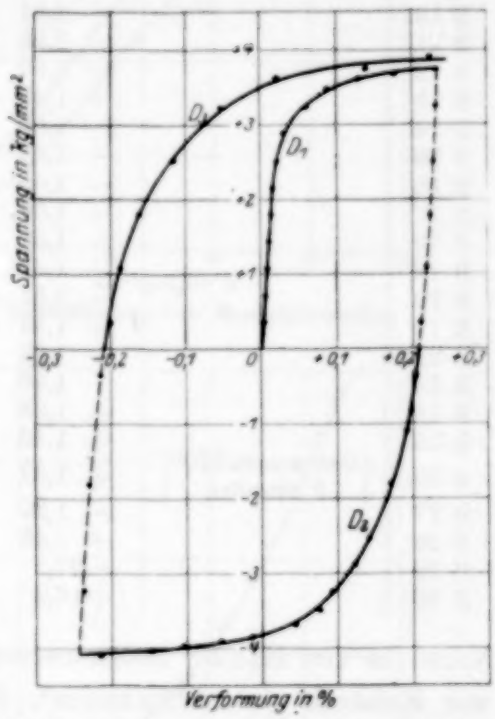


Fig. 5. Zug-Druckversuche an einem Messingkristall.

Wie nach den bisherigen Versuchen zu erwarten war, ist es dabei ganz gleichgültig, ob die Zug- oder die Druckkurve verfolgt wird. Es kommt nur darauf an, ob die vorangegangenen Verformungen in der gleichen oder in der entgegengesetzten Richtung stattgefunden haben, und ob diese Vorgeschichte durch das Glühen ganz oder teilweise beseitigt worden ist. Die wiedergegebenen Druckkurven könnten also ebensogut Zugkurven sein, bei denen die Vorgeschichte bezüglich Zug und Druck gerade umgekehrt gewesen ist. Die Darstellung in einem Quadranten hat dabei den Vorteil, daß die Kurvenformen leicht miteinander verglichen werden können.

Zerreißversuche. Um das Verhalten der Messingkristalle kennenzulernen, wurden einige Zerreißversuche durchgeführt. Die gleichartigen

Tabelle 1. Übersicht über Zug- und Druckversuche an einem Messingkristall (Versuchsreihe B).

Versuch	Zustand	Verformung [1] %	Höchstbeanspruchung kg/mm²	Beanspruchung bei ± 1,5% [2] kg/mm²	Bemerkungen
B 1	ursprünglich	+ 1,56	+ 3,40	+ 3,40	
B 2		− 1,54	− 3,28	− 3,28	
B 3		+ 2,0	+ 3,48	~ + 3,45	
B 4		− 1,52	− 3,36	− 3,36	
B 5		+ 1,67	+ 3,46	+ 3,45	
B 6		− 1,46	− 3,36	− 3,36	
B 7		+ 1,66	+ 3,52	+ 3,50	
B 8	Getempert 270° 2 Stunden	− 1,40	− 3,35	~ − 3,35	
B 9		+ 1,40	+ 3,39	~ + 3,42	
B 10		− 1,51	− 3,40	− 3,40	
B 11		+ 1,66	+ 3,57	+ 3,55	
B 12		− 1,60	− 3,48	− 3,47	
B 13		+ 1,42	+ 3,57	+ 3,58	
B 14		− 1,50	− 3,56	~ − 3,6	
B 15		+ 1,48	+ 3,52	+ 3,6	
B 16		− 1,45	− 3,62	− 3,6	
B 17		+ 1,50	+ 3,59	+ 3,6	
B 18		− 1,56	− 3,62	− 3,6	ohne Spiegelmessungen
B 19		+ 1,46	+ 3,59	+ 3,65	
B 20		− 1,51	− 3,69	− 3,7	
B 21		+ 1,53	+ 3,66	+ 3,65	
B 22		− 1,32	− 3,70	−	
B 23		+ 1,26	+ 3,72	−	
B 24		− 1,65	− 3,73	− 3,72	
B 25		+ 1,40	+ 3,72	+ 3,76	
B 26	Getempert 270° 2 Stunden	+ 1,37	+ 3,85	~ + 3,85	
B 27		− 1,60	− 3,69	− 3,69	
B 28		+ 1,45	+ 3,69	~ + 3,69	
B 29		−21,2	− 7,00	− 3,74	ohne Spiegel
B 30		+16,2	+10,4	+ 6,22	

Versuche von Elam [3] ließen vermuten, daß sich Messingkristalle ähnlich wie Kristalle von Aluminium [4], Kupfer, Silber und Gold [5] verhielten. Unsere Versuche zeigen aber bei genauerer Verfolgung der Kraft- und Verformungsverhältnisse in verschiedener Hinsicht ein ganz anderes Verhalten als z. B. bei Aluminium und eher ähnliche Verhältnisse, wie sie bei (legiertem) Zink beobachtet sind [6].

[1] Einschließlich elastischer Formänderungen.

[2] Nur bleibende Verformungen.

[3] C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 148—166, 1927.

[4] H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171—180, 1925. G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 28—51, 1925. R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

[5] C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926.

[6] Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925.

Durch die Bearbeitung wird der Zustand weicher Kristalle gestört. Ein kleines Probestäbchen von 7 mm Durchmesser und ähnlicher Form wie für die Zug–Druckversuche ließ beim Beginn des Versuches erkennen, daß bleibende Verformungen bei der Bearbeitung stattgefunden hatten. Eine Glühung bei 750° (zwei Stunden) bewirkte Rekristallisation der Oberfläche. Nach Abätzen einer 1 mm starken Schicht in verdünnter Salpetersäure auf 5 mm Durchmesser kam der Kristall wieder zum Vorschein. Ein danach ausgeführter Versuch deckte sich entsprechend Fig. 6 in den wesentlichen Zügen mit Versuchen an unbearbeiteten Kristallen. Wegen der ungleichmäßigen Gestalt des abgeätzten Stäbchens und des geringen Querschnitts liegen die Versuchspunkte jedoch sehr unregelmäßig.

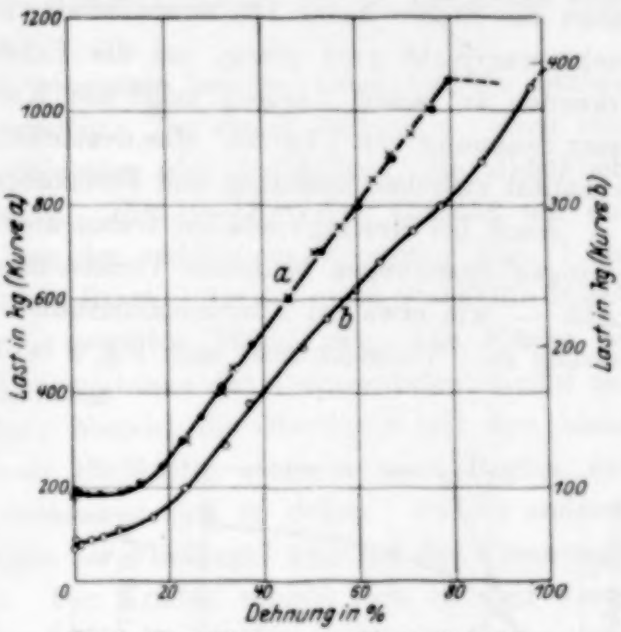


Fig. 6. Zerreißkurven von Messingkristallen.

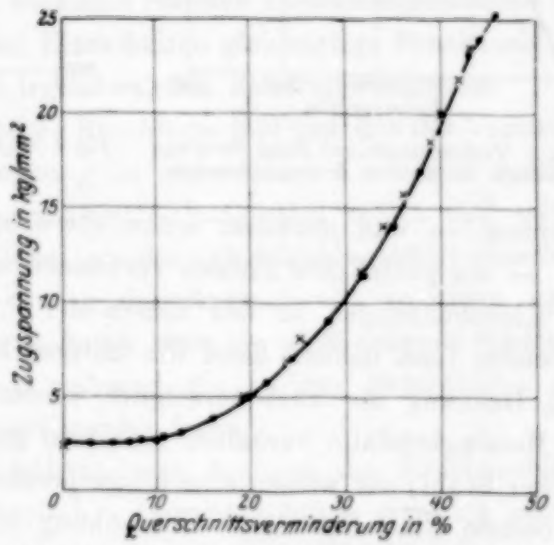


Fig. 7. Spannungs-Querschnittsverminderungskurven von Messingkristallen.

Zur Festlegung des Verhaltens von wirklich ungestörten Kristallen wurden daher noch an zwei Hälften eines unbearbeiteten Kristallstabes von 9,8 mm Durchmesser Zerreißversuche durchgeführt. Die eine Hälfte wurde vor dem Versuch bei 750° zwei Stunden ausgeglüht. Wie Fig. 6 und 7 zeigen, weisen beide Stabhälften einen ganz gleichen Kurvenverlauf auf[1]; und

[1] Beim ungeglühten Stab wurde der Beginn des Fließens, das unerwartet einsetzte, versehentlich überschlagen, und der ganze Versuch ist weniger sorgfältig durchgeführt.

trotz geringer Ungleichmäßigkeiten in der Gestalt und in der chemischen Zusammensetzung war die Dehnung der Kristalle so gleichmäßig, daß beim Einsetzen der Bruch-Einschnürung die Querschnittsunterschiede längs des Stabes kaum 1% ausmachten. Die Meßgenauigkeit der Versuche war nicht groß genug, um die Existenz einer Elastizitätsgrenze erkennen zu lassen. Jedoch zeigt die Kurve in Fig. 8 erst oberhalb einer Spannung von 1 kg/mm² eine deutliche Abweichung von der Proportionalität zwischen Spannung und Formänderungen.

Auch bei Messingkristallen treten also nach Fig. 8 schon bei sehr geringen Spannungen bleibende Verformungen auf. Diese nehmen aber nicht — wie etwa bei Aluminiumkristallen — gleichmäßig mit der Belastung zu. Vielmehr setzt nach Fig. 9 bei Erreichung einer bestimmten

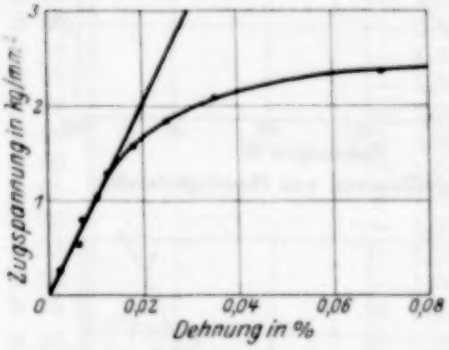


Fig. 8. Verformungskurve eines Messingkristalls bei kleinen Beanspruchungen.

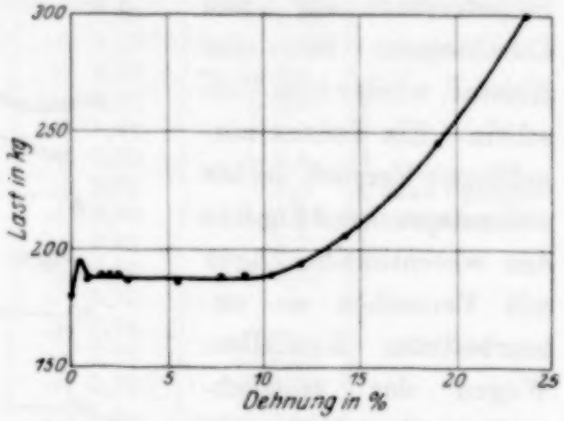


Fig. 9. Zugkurve eines Messingkristalls im Gebiet des plötzlichen Fließens.

Spannung — und nachdem schon etwa 0,5% Dehnung vorangegangen sind — ein plötzliches Fließen verbunden mit Lastabfall und Ausbildung von Einschnürungen an den Enden der Probestäbe ein. Unter gleichbleibender Last dehnen dann die übrigen Stabteile nach, bis nach etwa 10% Dehnung der Stabquerschnitt wieder an allen Stellen gleich ist. Die Messingkristalle verhalten sich also ganz ähnlich wie gewöhnlicher weicher Stahl; sie weisen eine ausgesprochene „Streckgrenze" auf. Der bearbeitete Stab ließ diese Überhöhung nicht mit Sicherheit erkennen und zeigte auch bei weiterer Dehnung einen geringen Lastanstieg.

Bei weiter steigender Last verlängerten sich dann entsprechend Fig. 6 und 7 die Stäbe sehr gleichmäßig um etwa 80%, wobei nur ein System von Gleitlinien deutlich zu erkennen war.

Noch bei 79% Dehnung zeigen die Kurven in Fig. 6 eine stark ansteigende Tendenz. Bei etwa 79,5% erreichte jedoch die Last unvermittelt einen Höchstwert und fiel dann langsam ab. Gleichzeitig trat

ein zweites System von Gleitlinien auf, das wieder mit einer örtlichen Einschnürung des Stabes verbunden war. Diese bildete sich dann zur Bruchstelle aus. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Elam trat also bei den hier untersuchten Messingkristallen nur bei der ersten Einschnürung eine Ausglättung ein.

Die Bruchausbildung ist besonders bei den unbearbeiteten Stäben nach Fig. 10 und 11 sehr eigenartig. Der Bruch begann mit einer einseitigen treppenförmigen Abschiebung oder Aufklaffung, die allmählich den ganzen Kristall durchsetzte. Fig. 10 zeigt den Vorgang am ungeglühten Kristallstab kurz vor der endgültigen Trennung, Fig. 11 am geglühten Stabteil nach erfolgtem Bruch. An der einen Stabhälfte bildet sich eine schräg durchgehende gewölbte Fläche aus. Die Fläche ist treppenartig gezahnt. Die Längsrichtung der Treppenstufen stimmt anscheinend mit der Gleitrichtung überein, die Oberfläche mit dem einen Gleitflächensystem. An dieser Stabhälfte schienen nach Beginn der Trennung keine Gleitungen mehr vor sich zu gehen. An der anderen Stabhälfte verzerrt sich dagegen der Fließkegel während des Trennungsvorganges zu einer Schneide. Der Kristall schiebt sich offenbar durch Gleitungen nach der festhaftenden Seite herüber, wodurch die treppenförmige Bruchfläche zu einem schmalen Streifen zusammengeschoben wird. Da beide Versuche eine in allen Einzelheiten gleichartige Bruchausbildung ergaben, kann diese nicht auf irgendwelchen Störungen beruhen.

Die Entstehung einer solchen Bruchform läßt sich aus der Vorstellung heraus ableiten, daß die Trennung in einer Fläche vor sich geht, die einen kleinen Winkel zu einem Gleitflächensystem bildet und mit der Stabachse einen größeren Winkel als das Gleitflächensystem einschließt. Derjenige Teil des Stabes, der an der Anbruchseite in einen spitzen Winkel ausläuft, muß sich dann durch etwa vor sich gehende Gleitungen zu einer Schneide ausziehen; während die andere Bruchfläche durch Gleitungen nur wenig verändert werden kann.

Beim bearbeiteten Kristallstab war dagegen die Bruchausbildung ganz andersartig und symmetrisch. Der Stab brach ziemlich plötzlich in einer fast ebenen Fläche auseinander, die, wie Fig. 12 erkennen läßt, zu beiden sichtbaren Gleitsystemen schräg lag.

Zug–Druckversuche. Die Versuche unter abwechselnder Zug- und Druckbelastung wurden an bearbeiteten Stäben durchgeführt. Diese Stäbe waren aber nur ganz wenig auf 9,2 bis 9,3 mm Durchmesser abgedreht worden, so daß der Einfluß der Bearbeitung nur gering war. Ein Lastabfall im Gebiet kleiner Verformungen war jedoch bei keinem der drei untersuchten

Fig. 10. Messingkristall kurz vor dem Bruch in verschiedenen Ansichten (2,5fach vergrößert).

Fig. 11. Zerrissener Messingkristall (2,5 fach vergrößert).

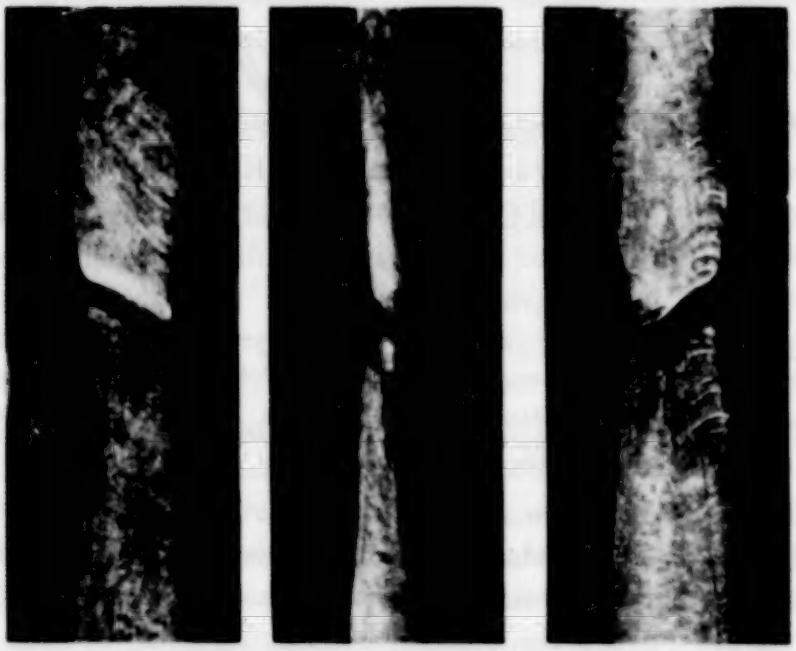


Fig. 12. Zerrissenes Kristallstäbchen aus Messing (3 fach vergrößert).

Stäbe festzustellen. Im übrigen setzte aber auch bei diesen Stäben der Fließbeginn sehr plötzlich ein; und die Verfestigung war zunächst sehr gering. Dieser Umstand ist sehr wertvoll, da eine stärkere Verfestigung die Erscheinungen, auf die es hier sehr ankommt, verwischt. In Fig. 13 und 19 sind die ersten Kurven der untersuchten Stäbchen wiedergegeben.

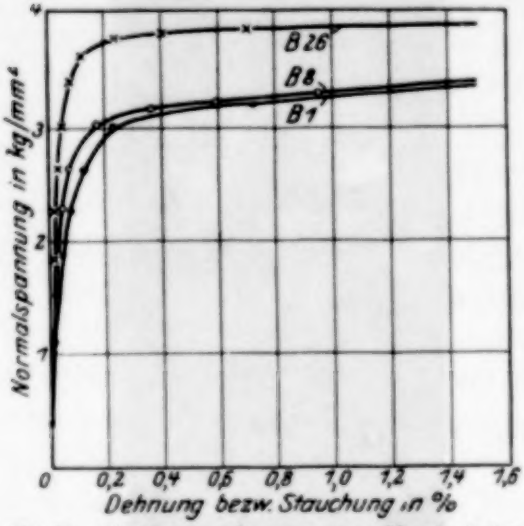


Fig. 13. Verformungskurven eines Messingkristalls (ursprünglich und angelassen).

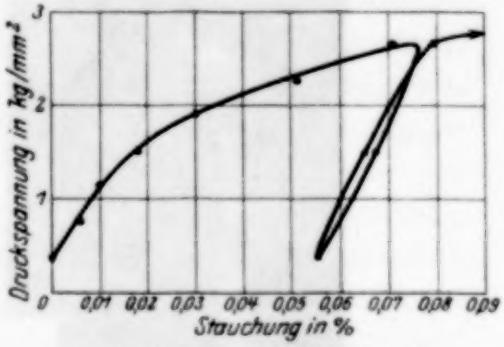


Fig. 14. Hysteresisschleife eines Messingkristalls.

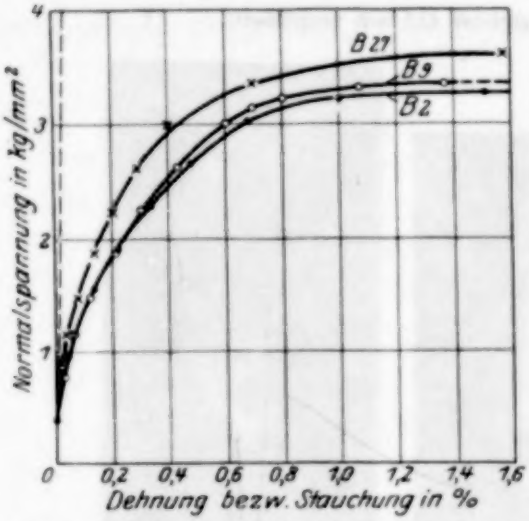


Fig. 15. Verformungskurven eines Messingkristalls nach vorangegangenen Verformungen von 1,5 % in umgekehrter Richtung.

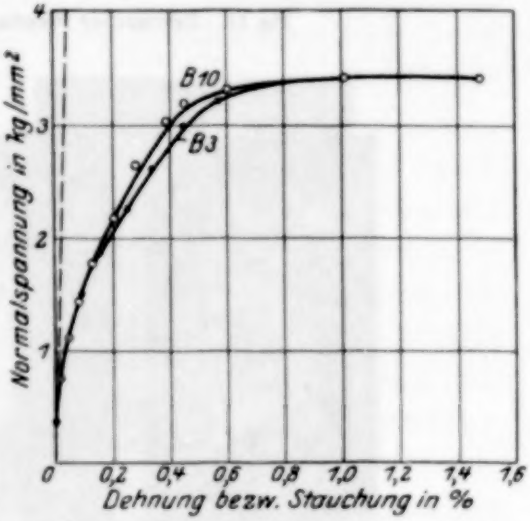


Fig. 16. Verformungskurven eines Messingkristalls bei wiederholter Beanspruchung.

Wird ein Kristall um einen gewissen Betrag vorgereckt und wieder in der gleichen Richtung belastet, so treten kleinere bleibende Verformungen erst dicht unterhalb der vorher getragenen Last und bei deren Erreichung wieder starkes Fließen ein. Die Elastizität ist aber, wie Fig. 14 zeigt, auch bei Kristallen unvollkommen, da die Entlastungs- und Belastungskurve

eine Hysteresisschleife einschließen. Da hier aber keine Erörterung des elastischen Verhaltens beabsichtigt ist und die Hysteresiseffekte verhältnismäßig gering sind, kann man mit gewisser Berechtigung sagen, daß bei einem verformten Kristall die Elastizitätsgrenze fast bis zur Höhe der vorangegangenen Beanspruchung gehoben ist.

In entgegengesetzter Richtung wie die vorangegangene Beanspruchung treten dagegen, wie Fig. 15 veranschaulicht, schon bei geringen Beanspruchungen erhebliche bleibende Reste auf. Mit steigender Spannung nehmen diese zunächst nur wenig beschleunigt zu; und erst ungefähr bei der gleichen Spannung, bei der auch bei Beanspruchung in der anderen Richtung Fließen einsetzt, werden die Verformungen schnell größer. Auf die Gesetzmäßigkeiten dieser einseitigen Kurvenverschiebungen, die kurz mit Bauschingereffekt bezeichnet sein mögen, wird noch näher einzugehen sein.

Die Verformungskurven der angelassenen Kristalle zeigen nach Fig. 13 und 19 einen ganz ähnlichen Verlauf wie die ersten Belastungskurven der Probestäbchen und sind wieder bei Beanspruchung in beiden Richtungen gleich. Deutliche Abweichungen von der elastischen Geraden sind in den Kurven jedoch erst bei höheren Spannungen feststellbar. Vorausgesetzt ist allerdings dabei, daß die Glühbehandlung ausreichend gewesen ist. Nach unvollkommenem Tempern ist der Bauschingereffekt nur teilweise beseitigt. Dies wurde besonders dann beobachtet, wenn die vorangegangenen Verformungen sehr gering waren. Außerdem verlaufen die Kurven der angelassenen Kristalle infolge der Verfestigung, die durch die Anlaßbehandlung bei 270 bis 400° kaum beeinflußt wird, wesentlich höher als die der ursprünglichen.

Schließlich seien noch kurz die Veränderungen der Kurvenform bei mehrfach wiederholter Belastung in beiden Richtungen beschrieben. Die auf die erste Verformung folgende führt, wie Fig. 15 zeigt, stets zur gleichen kennzeichnenden Kurvenform, sowohl bei unbeanspruchten als auch bei getemperten Kristallen. Die nächste Beanspruchung ergibt dann einen etwas andersartigen Kurvenverlauf (Fig. 16), der aber leicht dadurch verwischt wird, daß die letzte Verformung größer war als die vorangegangene. Bei mehrfach wiederholter Beanspruchung scheinen sich die Unterschiede in den Kurven dann allmählich auszugleichen. Die Dehnungskurve eines Kristallstäbchens, das je 15mal um 1,5% gedehnt und gestaucht worden war, zeigte danach bei größeren Verformungen entsprechend Fig. 17 einen ganz ähnlichen Verlauf wie die ursprüngliche Kurve in Fig. 9. Nur verlief der fast horizontale Kurvenzweig infolge der Verfestigung durch die vorangegangenen Beanspruchungswechsel bei höheren Spannungen.

Durch die eigentliche Verfestigung des Kristalls wird die Erkenntnis der beschriebenen Erscheinungen etwas erschwert. Eine solche Verfestigung tritt also auch bei kleinen, oftmals wiederholten Verformungen ein. Wie z. B. aus Tabelle 1 hervorgeht, steigt die zur Erzwingung einer Verformung von $\pm 1{,}5\,\%$ notwendige Belastung bei oftmals wiederholter Beanspruchung langsam, aber stetig an. Das Tempern bei 270° (2 Stunden) bewirkt eine geringfügige Entfestigung, die nach einigen weiteren Beanspruchungswechseln wieder aufgeholt ist.

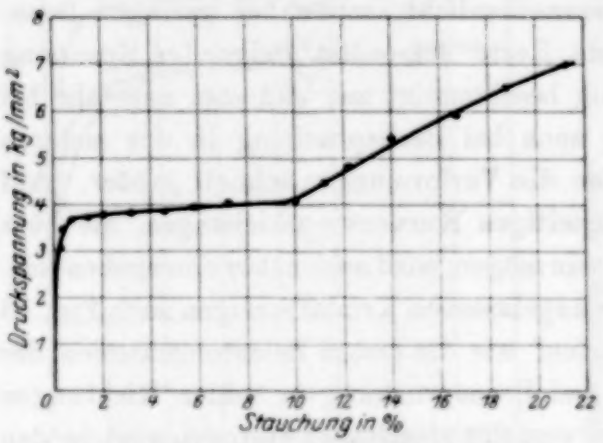


Fig. 17. Stauchkurve eines Messingkristalls nach je 15 Dehnungen und Stauchungen um $\pm 1{,}5\,\%$.

Die Verfestigung bei Zug und Druck verlief bei den untersuchten Kristallen nicht ganz gleichartig. Einmal erforderte das Dehnen, das andere Mal das Stauchen eine etwas höhere Spannung[1]. Vielleicht spielt hierbei die Orientierungsänderung des Kristalls eine Rolle.

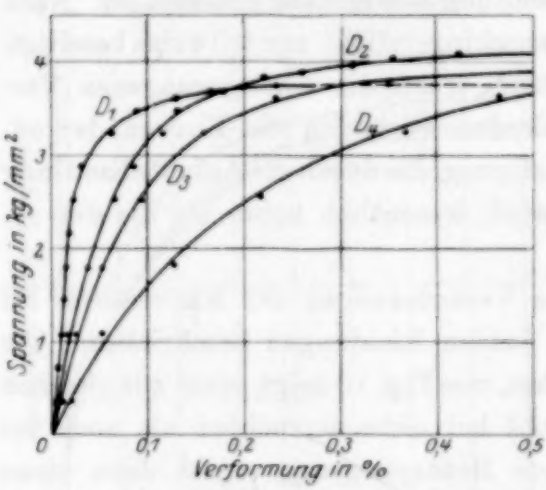


Fig. 18. Verformungskurven eines Messingkristalls bei abwechselnder Dehnung und Stauchung um wachsende Beträge.

Die Größe des Bauschingereffektes. Sind die Verformungen bei wiederholter Beanspruchung nicht gleich groß, so ist es wesentlich die größte, die den Bauschingereffekt bestimmt. Und zwar ist der Bauschingereffekt um so größer, der Kurvenverlauf bei Umkehrung der Beanspruchung also um so flacher, je größer die vorangegangene Verformung war. Durch abwechselnde Dehnungen und Stauchungen von wechselndem Betrag kann also, wie Fig. 18 zeigt, der Bauschingereffekt ständig vergrößert werden. Und zwar zeigt es sich, wie ein Vergleich mit Fig. 20 lehrt, daß in einem

[1] H. J. Gough, D. Hanson und S. J. Wright [Phil. Trans. (A) **226**, 1—30, 1926] stellten bei Dauerversuchen an Aluminiumkristallen meist Verlängerungen, in einem Falle auch Verkürzung fest.

solchen Falle der Bauschingereffekt etwa ebenso groß ausfällt, als wenn die Verformung unmittelbar an geglühtem oder getempertem Material durchgeführt wird. Der Bauschingereffekt ist also hauptsächlich vom Betrag dieser Verformung abhängig, derart, daß Kurven nach gleichen Verformungen fast miteinander zusammenfallen (vgl. Fig. 15). Durch eine verhältnismäßig große Verformung wird demnach die übrige Vorgeschichte des Kristalls im wesentlichen beseitigt.

Zur Feststellung des größtmöglichen Bauschingereffektes wurde eine Versuchsreihe angesetzt, bei der an einem bei 400° 1 Stunde getemperten Probestab zunächst nach einer Stauchung von 0,1 % der Verlauf der Zugkurve bis 0,5 % Dehnung aufgenommen, dann bei 400° 1 Stunde getempert und das gleiche mit Stauchungen von 0,2, 0,5, 1,0, 2,2 und 4 % durchgeführt wurde [1]. Die getemperten Kurven steigen dabei nach Fig. 19 infolge der fortschreitenden Verfestigung immer höher, was auch bei der quantitativen Beurteilung des Bauschingereffektes zu berücksichtigen ist.

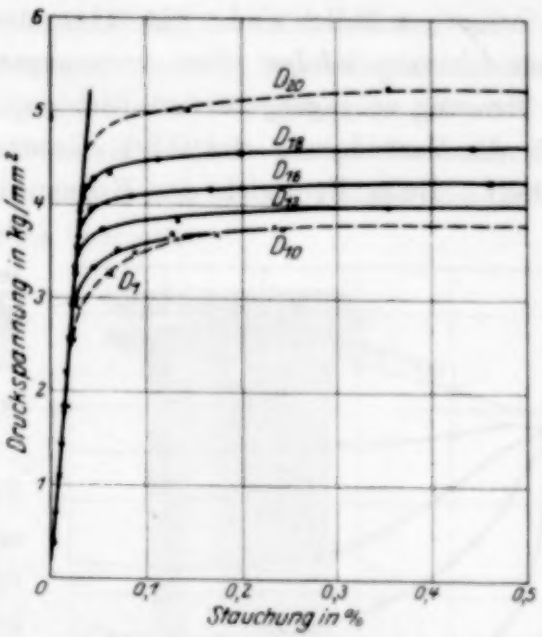


Fig. 19. Stauchkurven eines Messingkristalls nach verschiedenen Dehnungen bei 400° C, 1 St. angelassen.

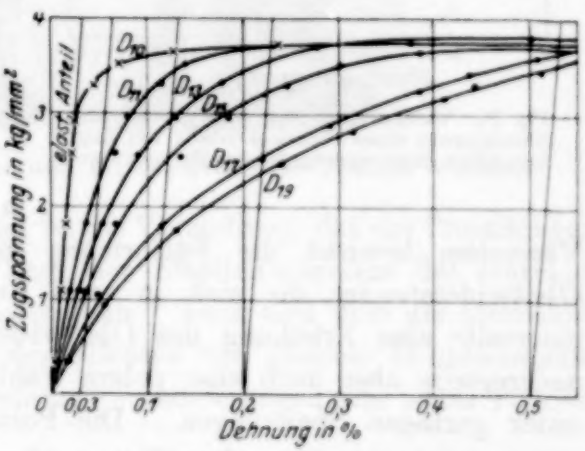


Fig. 20. Dehnungskurven eines Messingkristalls nach vorangegangenen Stauchungen (Bauschingereffekt) mit eingeschalteten Glühungen bei 400° C, 1 St.

Den Verformungskurven bei Zug (Fig. 20) sind dann zur zahlenmäßigen Kennzeichnung des Effektes die Abweichungen von der elastischen Geraden

[1] Nach einer Stauchung von 7 % trat leider im Versuch eine Störung auf, die nur eine teilweise Verwertung dieses Versuches ermöglicht.

im Betrage von 0,03, 0,1, 0,2 und 0,5 % entnommen und in Fig. 21 in Abhängigkeit von der Größe der vorangegangenen Verformung aufgetragen. Diese Werte entsprechen etwa den technologischen Kennziffern Elastizitätsgrenze und Streckgrenze, die als Anhalt für das Einsetzen bleibender Verformungen üblich sind. Fig. 21 veranschaulicht also die Verschiebung dieser Grenzen infolge einer vorangegangenen Kaltverformung in einer der Messung entgegengesetzten Richtung. Zum Vergleich ist in Fig. 21 auch die Veränderung der 0,2%-Grenze im getemperten Zustand dargestellt. Beim Vergleich der Kurven ist zu berücksichtigen, daß für den Bauschingereffekt nur die letzte Verformung, für die Verfestigung im getemperten Zustand aber die gesamte Vorgeschichte wirksam ist.

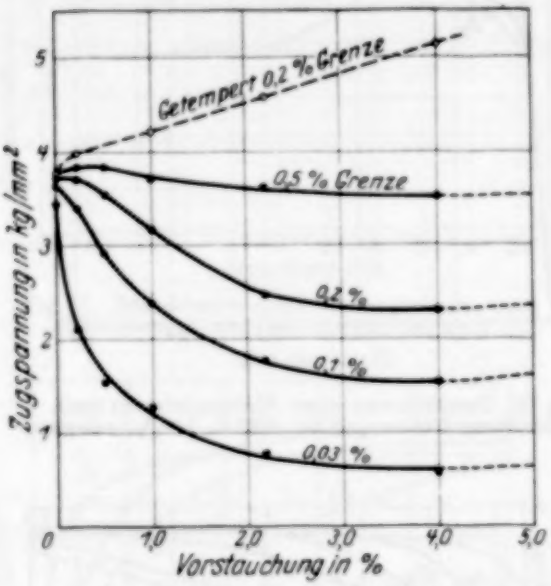


Fig. 21. Veränderung der Elastizitäts- und Streckgrenze eines Messingkristalls bei Zugversuchen durch vorangegangene Stauchungen.

Besonders eigenartig ist nach Fig. 21 der Umstand, daß der Bauschingereffekt bei Verformungen von 4 % noch nicht vollständig ist. Bei größeren Verformungen steigen dann die Grenzen infolge der Verfestigung, wie auch schon Fig. 21 erkennen läßt, wieder an. Die elastischen Formänderungen sind dabei nur etwa 0,05 %.

Erörterung der Ergebnisse. Nach den vorliegenden Versuchen bewirkt die Verformung eines Kristalls Änderungen des Gleitwiderstandes, die sich in zwei Anteile zerlegen lassen. Es tritt einerseits eine Erhöhung des Gleitwiderstandes, die Verfestigung, ein, andererseits aber auch eine polare Fähigkeit zu kleinen Verformungen unter geringen Spannungen. Die Polarität kann durch Anlassen bei niedrigen Temperaturen beseitigt werden, wobei die Verfestigung kaum berührt wird.

Die Verhältnisse liegen also ganz gleichartig wie bei feinkristallinem Metall. Zum Vergleich wurden Versuche an gewöhnlichem Messing und Duralumin herangezogen. Das Messing verhielt sich sehr ähnlich wie seine einzelnen Kristalle; nur waren die Erscheinungen durch die erhebliche Verfestigung undeutlicher. Bei Duralumin war der Bauschingereffekt

erheblich geringer und erreichte seinen Höchstwert schon bei einer Verformung von 0,7 %[1].

Weder die eigentliche Verfestigung noch die polaren Widerstandsänderungen können vorläufig befriedigend gedeutet werden. Letztere zeigen in ihrer Temperaturempfindlichkeit das Kennzeichen aller Erscheinungen, die mit der Anwesenheit innerer Spannungen zusammenhängen[2]. Wie aber der Mechanismus eines Vorgangs im Kristall beschaffen sein soll, um die im Bauschingereffekt zutage tretenden Verformungen zu erklären, welche die elastischen um mindestens eine Größenordnung überschreiten, ist nicht zu übersehen.

Fig. 22 Messingkristall-Probestäbchen nach Zug-Druckversuchen (zweifach vergrößert).

Bei feinkristallinem Material ist die Vorstellung, daß der Bauschingereffekt durch die verschiedene Lage der Elastizitätsgrenze der einzelnen Kristalle bedingt wird, sehr anschaulich. Auch sind dort die bleibenden Verformungen beim Einsetzen des Fließens von gleicher Größenordnung wie die elastischen, also als elastische Formänderungen sehr fester Teilchen denkbar.

Beim einzelnen Kristall muß aber wohl der Sitz des Bauschingereffekts in den einzelnen Gleitflächen liegen. Auch bei wechselnder Beanspruchung gehen die Verformungen des Kristalls durch Gleiten vor sich[3]. Fig. 22 zeigt die Gleitlinien eines Kristallstabes in zwei Ansichten; und auch

[1] G. Sachs, ZS. d. Ver. d. Ing. **71**, 1511—1516, 1927.
[2] G. Masing, a. a. O.
[3] H. J. Gough, D. Hanson und S. J. Wright, a. a. O.

Querschnittsmessungen ergaben die charakteristischen Verzerrungen zur Ellipse. Außerdem ist es schwer vorstellbar, wie in Kristallteilen, die nicht unmittelbar am Gleiten beteiligt sind, ein polarer Effekt, wie es der Bauschingereffekt ist, entstehen soll.

Eine Deutung dieser rätselhaften Erscheinung wird vielleicht auch für unsere Vorstellung vom Kristallgitter von einigem Wert sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt. Bei der Durchführung der Versuche hat der Institutsmechaniker Herr Böhme wertvolle Mitarbeit geleistet.

Anhang.

In Anlehnung an die vorliegende Untersuchung wurde an einigen Proben die Veränderung der Dichte durch Kaltverformung untersucht.

Von einem Kristallstab aus Messing mit 91 Gew.-% Kupfer, der bei 700° 2 Stunden homogenisiert war, wurden drei Proben von

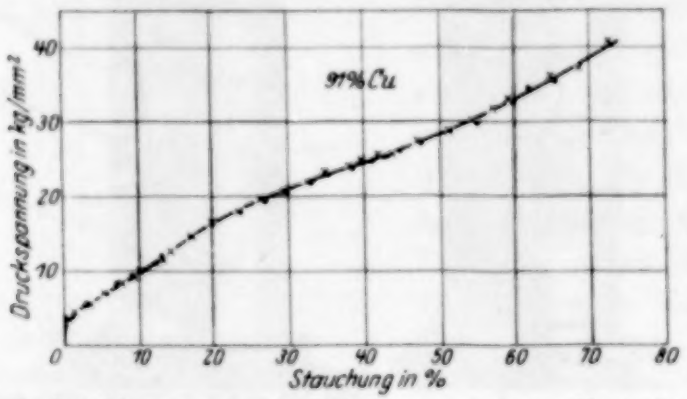


Fig. 23. Stauchkurven von zwei Probekörpern aus einem Messingkristall.

~ 9,3 mm Durchmesser und 14 mm Höhe hergestellt. Eine Probe bestand aus zwei Kristallen. Wie Tabelle 2 zeigt, wird die Dichte der Proben durch Stauchen annähernd proportional der Stauchung erhöht. Die größte Zunahme bei 70% Stauchung war 0,13%. Um den Stauchvorgang möglichst gleichmäßig zu gestalten, wurden die Versuche in kleinen Stufen durchgeführt und die Auflagerflächen jedesmal mit Vaseline geschmiert. Die Kristalle nahmen trotzdem eine unregelmäßige Gestalt an. Fig. 23 zeigt die Stauchkurven, die das sehr gleichmäßige Verhalten der Proben erkennen lassen. Die aus zwei Kristallen bestehende Probe hatte einen nur wenig höheren Widerstand.

Durch Glühen der gestauchten Proben bei 600°, 2 Stunden, wobei diese in mehrere neue Kristalle zerfielen, änderte sich die Dichte nicht mehr.

Die Dichteänderungen sind vermutlich auf Schließung von Hohlräumen in den Kristallen durch das Stauchen zurückzuführen. Aus dem Schmelzfluß ausgeschiedene Kristalle geben beim Erstarren in der Regel gelöste Gase ab, die sich als Gasporen entsprechend Fig. 24 gesetzmäßig angeordnet im erstarrten Kristall vorfinden.

Tabelle 2. Dichteänderung von Messingkristallen durch Stauchen und Glühen.

Zustand	Dichte (je drei Proben)	Dichteänderung gegenüber erstarrt %
Erstarrt	$8{,}80^{42} \pm 0{,}^{14}$	—
Gestaucht 10 %	$8{,}80^{60} \pm 0{,}^{19}$	+ 0,02
„ 30 „	$8{,}80^{84} \pm 0{,}^{05}$	+ 0,05
„ 70 „	$8{,}81^{54} \pm 0{,}^{14}$	+ 0,13
Geglüht 600° C (2 Std.) .	$8{,}81^{54} \pm 0{,}^{14}$	+ 0,13

Einige Proben aus handelsüblichem Messing in feinkristallinem Zustand, die einer bei 500° (2 Stunden) geglühten Stange entnommen

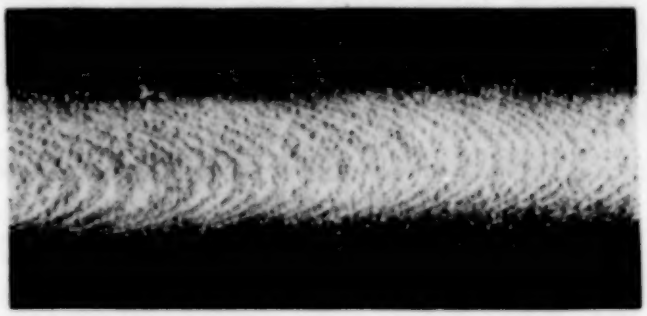


Fig. 24. Gasporen, in einem Messingkristall gesetzmäßig angeordnet (zweifach vergrößert).

wurden, ergaben beim Stauchen entsprechend Tabelle 3 eine Dichteverminderung bis zu 0,05 %. Die Versuchsergebnisse fielen in diesem Falle etwas unregelmäßig aus.

Tabelle 3. Dichteänderungen von handelsüblichem Messing (mit 91 % Kupfer) durch Stauchen.

Zustand	Dichte	Dichteänderungen gegenüber Ausgangszustand %
Geglüht 500° (2 Std.) . .	$8{,}79^{18} \pm 0{,}^{08}$	—
Gestaucht 13 %	$8{,}78^{76} \pm 0{,}^{08}$	— 0,05
„ 30 „	$8{,}79^{26} \pm 0{,}^{12}$	+ 0,01
„ 53 „ [1]	$8{,}78^{90}$	— 0,03
„ 71 „ [1]	$8{,}78^{70}$	— 0,05

[1] Eine Probe, in den übrigen Fällen je zwei Proben.

Schließlich wurden noch an einigen Aluminiumkristallstäbchen von 5 mm Durchmesser die Dichteänderungen durch Wärmebehandlung und durch Dehnen bestimmt. Wie Tabelle 4 zeigt, ist die Dichte der Kristalle, wenn sie von 240 bis 300° C abgeschreckt werden, um 0,06 % kleiner, als wenn sie von 380 bis 500° C abgeschreckt werden.

Tabelle 4. Dichteänderung von Aluminiumkristallen (mit 99,1 % Aluminium) durch Wärmebehandlung.

Abgeschreckt von °C	Dichte (je 5 Proben)	Unterschied gegen vorhergehenden Versuch %
500	$2{,}709^6 \pm 0{,}^0$	—
380	$2{,}709^7 \pm 0{,}^3$	0,00
240	$2{,}708^4 \pm 0{,}^2$	— 0,05
300	$2{,}707^8 \pm 0{,}^1$	— 0,02

Bei höheren Temperaturen geht bekanntlich das Silicium in das Aluminium in feste Lösung ein, die beim Abschrecken zum Teil erhalten bleibt, während bei niedrigen Temperaturen das Silicium in elementarer Form ausgeschieden wird. Hierbei verringert sich also das spezifische Gewicht.

Durch Dehnen bis zur Einschnürung, wobei die fünf untersuchten, zum Teil sehr kurzen Proben sich allerdings nur um 6 bis 27 % dehnten, wurde die Dichte nicht weiter verändert. Die Messung ergab $2{,}708^1 \pm 0^2$.

Aus den Versuchen kann also geschlossen werden, daß die Dichte von kompakten Kristallen weder durch homogene Kaltverformung noch durch Rekristallisation um mehr als etwa $\pm$ 0,01 % verändert wird. Zum gleichen Ergebnis gelangte schon O'Neill[1] bei einer Untersuchung an Eisenkristallen, die gedehnt und gestaucht wurden.

[1] H. O'Neill, Journ. Iron and Steel Inst. **109** (I). 93—108, 1924.

Über die natürliche Breite der Röntgenspektrallinien.

Von **D. Coster** in Groningen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1927.)

Es wird darauf hingewiesen, daß man die Ursache der natürlichen Breite der Röntgenspektrallinien teilweise im Atominnern zu suchen hat.

Es sind neuerdings in der Zeitschrift für Physik über diesen Gegenstand zwei Arbeiten, von Ehrenberg und Mark[1] und von Ehrenberg und v. Susich[2], erschienen. Diese interessanten Arbeiten veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen:

Die Verfasser finden für einige Linien des *K*- und des *L*-Spektrums eine um 5- bis 15mal größere Linienbreite, als man nach der klassischen Theorie (Strahlungsdämpfung) erwarten möchte, während bekanntlich W. Wien[3] in seinen Versuchen über die Abklingungszeit der Wasserstofflinien im Kanalstrahlenspektrum einen Dämpfungsfaktor etwa von der Größenordnung der klassischen Strahlungsdämpfung oder sogar kleiner findet. Es wurde von Ehrenberg und Mark schon darauf hingewiesen, daß die anderen „klassischen" Ursachen für Linienverbreiterung: Dopplereffekt, Stoßdämpfung, äußere Felder noch weniger als die Strahlungsdämpfung ausreichen, um einen Effekt der beobachteten Größenordnung zu erklären.

Mir scheint aber, daß man auch noch die folgenden, mehr „trivialen" Ursachen für die Linienverbreiterung ins Auge zu fassen hat:

1. Höhere Multiplettstruktur. Wie schon früher[4] ausführlich dargetan wurde, ist das Röntgenspektrum bloß ein richtiges Dublettspektrum in dem Falle, daß das betreffende normale Atom nur abgeschlossene Elektronenschalen enthält. Wenn eine unvollständige Elektronenschale vorhanden ist, welche zu dem gesamten Impulsmoment des Atoms beiträgt, hat man eine höhere Multiplettstruktur zu erwarten. In der Regel wird diese wohl nicht zu neuen abtrennbaren Linien Anlaß geben[5], doch kann sie zweifelsohne für eine Linienverbreiterung verantwortlich gemacht werden.

---

[1] W. Ehrenberg und H. Mark, ZS. f. Phys. **42**, 807, 1927.

[2] W. Ehrenberg und G. v. Susich, ebenda, S. 823.

[3] W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919 und **83**, 1, 1927.

[4] D. Coster und F. P. Mulder, ZS. f. Phys. **38**, 264, 1926; D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ebenda **40**, 765, 1927.

[5] Vgl. jedoch D. Coster und M. J. Druyvesteyn, l. c., und J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **44**, 737, 1927.

2. Röntgenlinien zweiter Art. Hiermit sind Linien gemeint, die von zweifach ionisierten Atomen ausgesandt werden (nach Wentzel „Röntgenfunkenlinien"). Diese Linien liegen unweit von korrespondierenden Linien erster Art, und zwar an ihrer harten Seite. Wo diese Linien, wie es oft der Fall ist, nicht mehr von der zugehörigen Linie erster Art abzutrennen sind, geben sie zu einer asymmetrischen Verbreiterung Anlaß.

3. Bandenspektren. Die Röntgenemissions- und Absorptionsspektren beziehen sich in der Regel nicht auf freie Atome, sondern auf Atome im Molekül- oder Kristallverband. Das Röntgenspektrum ist also kein Atomspektrum, sondern vielmehr eine Art Bandenspektrum. Auch dies spiegelt sich in einer Verbreiterung der Linien wider.

Obzwar eine oder mehrere dieser Ursachen in vielen Fällen sicherlich zu einer merkbaren Linienverbreiterung Anlaß geben, glaube ich doch nicht, daß die beobachtete Verbreiterung daraus restlos zu erklären wäre. Ebensowenig glaube ich, daß dies der Fall ist, wenn man auch noch, wie Ehrenberg und v. Susich gelegentlich bemerken, einen Starkeffekt durch die anregenden Elektronen in Betracht zieht, und zwar aus folgenden Gründen:

I. In den Röntgenspektren der Edelgase treten obenerwähnte Ursachen entweder gar nicht auf, oder ihre Folgen wären leicht gesondert zu erkennen. Die Emissionsspektren dieser Elemente wurden bis jetzt noch nicht erhalten, die Absorptionsspektren sind hingegen verhältnismäßig leicht aufzunehmen. Bei diesen hat man obendrein den Vorteil, daß keine Komplikation vorliegen kann wegen eines Starkeffekts im Sinne von Ehrenberg und v. Susich. In meinen gemeinschaftlich mit Herrn van der Tuuk angestellten Versuchen über das *K*-Absorptionsspektrum des Argons[1] stellte sich nun heraus, daß die Kante dieses Elements nicht merkbar schärfer war als die der nächstliegenden Elemente Kalium und Chlor, die in chemischen Verbindungen benutzt wurden. Wurde die Ar-Kante einmal mit dem Gipskristall und einmal mit Kalkspat ($2^1/_2$ mal so große Gitterkonstante) aufgenommen, so war sie im letzten Fall sehr viel unschärfer, obzwar der Spektrographenspalt viel schmaler gewählt wurde (0,025 mm gegen 0,1 mm bei Benutzung von Gips). Dies zeigt unzweideutig[2], daß die Kante eine „natürliche Unschärfe" hat, die ich auf etwa 0,3 X-E. einschätzen möchte. Die Stoßdämpfung ist bei dem

[1] D. Coster und J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **37**, 367, 1926.

[2] Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß die vom Kristalle wegen Abweichungen des Braggschen Gesetzes verursachte Verbreiterung bei derselben Wellenlänge für Kalkspath mehr als für Gips betragen würde.

benutzten Argondruck (3 mm Quecksilber) viel zu klein, um eine solche Unschärfe zu erklären, während die klassische Strahlungsdämpfung eine Verbreiterung von nur 0,05 X-E. geben würde.

II. Für die Annahme, daß man die Ursache der Linienverbreiterung teilweise im Atominnern zu suchen hat, spricht weiter eine merkwürdige Regel, die für die Verbreiterung zu gelten scheint. Im voraus sei bemerkt, daß diese Regel nicht auf quantitativen Messungen beruht, sondern eher den Eindruck wiedergibt, den die Betrachtung vieler Röntgenspektralaufnahmen auf mich gemacht hat. Übrigens wird dieser Eindruck gestützt durch die allerdings nicht sehr zahlreichen Meßresultate von Ehrenberg und v. Susich und durch die Aussagen verschiedener Forscher, die sich experimentell mit den Röntgenspektren beschäftigt haben, insoweit sie sich über Schärfe der Linien aussprachen. Wenn man die Linienbreite quantentheoretisch auf eine Niveaubreite bezieht, lautet diese Regel:

Ein Niveau ist unter im übrigen gleichen Umständen am wenigsten scharf, wenn der Quotient n/k am größten ist (n = Hauptquantenzahl, k = Azimutalquantenzahl der korrespondierenden Elektronenbahn), d. h. also, je exzentrischer die Bahn, um so unschärfer ist das bezügliche Niveau. Was die Absorptionskanten betrifft, besagt obige Regel also, daß die L_{I}-Kante, welche mit dem 2_1-Elektron korrespondiert, unschärfer sein muß als die L_{II}- und L_{III}-Kanten, die mit dem 2_2-Elektron zusammenhängen. Dies ist tatsächlich der Fall: die L_{I}-Kante ist dementsprechend immer viel schwieriger zu erhalten als die L_{II}- und L_{III}-Kanten. Bei den M-Kanten sind die M_{V}- und M_{IV}-Kanten (3_3-Elektron) am schärfsten, weniger scharf sind M_{III} und M_{II} (3_2-Elektron), am wenigsten scharf ist M_{I} (3_1-Elektron), wie es obige Regel will.

Eine neue Stütze erhält die Regel durch eine Betrachtung der Emissionslinien der L-Serie. Es gibt drei Gruppen von L-Linien, die bzw. mit L_{III}, L_{II} oder L_{I} korrespondieren. Wie vor allem für die Elemente unterhalb W (74) deutlich zu erkennen ist, sind die Linien, welche mit L_{I} korrespondieren (es sind dies

$$L\,\beta_4,\ \beta_3,\ \gamma_2,\ \gamma_3 \text{ und } \gamma_4),$$

im allgemeinen unschärfer als diejenigen, welche zu L_{II} oder L_{III} gehören. Von den letztgenannten Linien sind wieder diejenigen am wenigsten scharf, die mit einem stark-elliptischen Niveau, nämlich 3_{11}-, 4_{11}- oder 5_{11}-Niveau kombinieren, es sind dies L_η und l (mit M_{I}), $L\,\beta_6$ und γ_5 (mit N_{I}) und $L\,\beta_7$ (mit O_{I}). Ähnliches gilt in der M-Serie: die M_α- und M_β-Linien sind, wenn man von den naheliegenden Linien zweiter Art absieht, die

schärfsten der M-Linien; sie korrespondieren sowohl in ihrem Anfangs- wie in ihrem Endzustand mit zirkularen Elektronenbahnen.

Die bezügliche Regel ist deshalb ziemlich sichergestellt, weil es sich bei dem Vergleich fast immer um Linien oder Kanten handelt, die einander recht nahe liegen. Es wäre aber immerhin erwünscht, in besonderen systematischen Untersuchungen die Tragweite dieser Regel festzustellen, zumal da merkwürdigerweise im optischen Gebiet von einem analogen Einfluß der Exzentrizität der Elektronenbahn nichts zu spüren ist.

Eine weitere Eigentümlichkeit, die schon mehreren Autoren aufgefallen ist, ist folgende: Wenn man K-, L- und M-Linien von etwa derselben Wellenlänge und also von ganz verschiedenen Elementen miteinander vergleicht, so sind die K-Linien die schärfsten, die M-Linien die breitesten; die Differenz zwischen M-Linien und L-Linien scheint weniger ausgeprägt zu sein als zwischen L- und K-Linien[1]. Es ist schwierig zu sagen, ob man diese Eigentümlichkeit dem Einfluß der Kernladungszahl oder der Hauptquantenzahl zuzuschreiben hat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es angesichts der Experimente nicht möglich scheint, die abnorm große Breite der Röntgenspektrallinien ganz aus „äußeren" Ursachen zu erklären, sondern daß es nötig scheint, die Ursache dieser Breite auch teilweise im Atominnern selbst zu suchen (z. B. gegenseitige Störungen der Elektronenbewegungen in derselben oder in verschiedenen Schalen).

Groningen, Natuurkundig Lab. der Rijksuniversiteit.

[1] Die Differenz zwischen K- und L-Linien tritt auch in der Tabelle von Ehrenberg und v. Susich (l. c. S. 829) deutlich zutage.

Der Photoeffekt an belichteten Salzen.

Von **N. Gudris** und **L. Kulikowa** in Leningrad.

(Eingegangen am 14. September 1927.)

In der vorliegenden Arbeit wird über die Beobachtungen des Photoeffekts an den mit dem Licht verschiedener Metallfunken belichteten Halogensalzen berichtet. Es wurden die Grenzen der beim Photoeffekt wirksamen Wellenlängen für NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, RbJ und andere Salze bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die vorhergehende Belichtung die wirksame Wellenlänge verschiebt, wobei diese Verschiebung für verschiedene Salze verschieden ausfällt. Weiterhin wurde eine Reihe von Beobachtungen für NaCl nach einer Belichtung dieses Salzes mit γ- und mit Röntgenstrahlen durchgeführt und das natürlich und elektrolytisch gefärbte NaCl-Salz untersucht.

Der Zweck der Arbeit ist die Untersuchung des Photoeffekts an Salzen, die eine Zeitlang mit ultraviolettem Licht belichtet waren. Bekanntlich verursacht eine längere Belichtung der Halogensalze mit Röntgenstrahlen eine Färbung und eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit; beides wird dadurch erklärt, daß sich unter der Wirkung des Lichtes im Innern des Gitters metallische Na-Teilchen bilden. Andererseits wurde durch Arbeiten von Koch und Kreiss[1], Gudden und Pohl[2] und von anderen Autoren festgestellt, daß beim Photoeffekt an Kristallen das Elektron von dem Halogen-Ion entfernt wird. Es ist Koch und Vogler[3] auf röntgenographischem Wege gelungen, in Silberbromiden, nach einer längeren Belichtung dieser Salze mit ultraviolettem Licht, die Anwesenheit eines Gitters des reinen Silbers festzustellen, das sozusagen in demjenigen des AgBr eingebettet ist. Eine solche Verzerrung des Kristallgitters unter der Einwirkung einer längeren Belichtung dürfte wohl auch den Photoeffekt merklich beeinflussen.

Die Beobachtung des Photoeffekts wurde nach der Millikanschen Methode des Schwebekondensators geführt. Um festzustellen, wie eine dauernde vorhergehende Belichtung mit ultraviolettem Licht auf den Photoeffekt einwirkt, wurde folgendermaßen verfahren. Eine gewisse Menge chemisch reinen Salzes in Pulverform wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde in Form einer dünnen gleichmäßigen Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen und belichtet (das Licht von einem Metallfunken wurde mit Hilfe einer Quarzlinse in ein konvergierendes Lichtbündel verwandelt, welchem die Salzschicht ausgesetzt wurde). Der

[1] ZS. f. Phys. **32**, 384, 1925.
[2] Ebenda **17**, 331, 1923.
[3] Ann. d. Phys. **77**, 495, 1925.

andere Teil des Salzes wurde unbelichtet untersucht. Die Belichtungsdauer variierte von 1 bis 8 Stunden. Die Beobachtung des Photoeffekts geschah entweder sofort nach der Belichtung, oder aber erst nach einiger Zeit; falls das untersuchte Salz in Dunkelheit aufbewahrt war, wurden in beiden Fällen dieselben Resultate erhalten. Die Bestimmung der Grenzen der wirksamen Wellenlängen geschah nach einer in unserer früheren Arbeit[1] angewandten Methode. Durch Anbringen einer bestimmten Potentialdifferenz im Schwebekondensator wurde das Teilchen im Gleichgewicht gehalten und mit verschiedenen Metallfunken nacheinander belichtet. Während der Wirkung eines jeden Funkens wurde das Vorhandensein oder das Nichtvorhandensein des Photoeffekts registriert. Das Nichtvorhandensein des Photoeffekts bei einem gegebenen Funken wurde in dem Sinne gedeutet, daß die äußerste ultraviolette Linie des Spektrums dieses Funkens die wahrscheinliche Grenze des Photoeffekts von der Seite der größeren Wellenlängen ist. Nach der Feststellung der Grenzen der beim Photoeffekt wirksamen Wellenlängen für das belichtete Salz wurden auf ähnliche Weise die Beobachtungen des Photoeffekts der unbelichteten Salze geführt.

Der Vergleich der Mittelwerte der wirksamen Wellenlängen für die belichteten und für die unbelichteten Salze hat gezeigt, daß bei fast allen Halogensalzen die Belichtung mit ultraviolettem Licht eine Verschiebung dieser Wellenlängen in der Richtung des roten Teiles des Spektrums hervorruft.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen für die 3 Stunden lang mit Al-Funken belichteten Salze angegeben. In der ersten Kolonne dieser Tabelle steht das untersuchte Salz, in der zweiten sind je zwei Grenzen der wirksamen Wellenlängen angegeben, wobei die in der oberen Zeile angeführte Grenze (λ) den belichteten und die in der unteren Zeile geschriebene (λ_1) den unbelichteten Salzen entspricht.

Aus der Tabelle 1 ersieht man, daß die Verschiebung der beim äußeren[2] Photoeffekt wirksamen Wellenlängen bei fast allen Salzen stattfindet; am größten ist die Verschiebung für NaCl, während sie für NaJ gleich Null ist. Wie es scheint, kann im Falle der Jodsalze, da sie überhaupt wenig beständig sind und sich unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes zerlegen, die Millikansche Methode keinen Unterschied zwischen den

[1] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **58**, Heft 1, S. 53, 1926; ZS. f. Phys. **37**, 308, 1926.

[2] Unter äußerem Photoeffekt wird die Entfernung eines Elektrons aus dem Kristall verstanden.

Tabelle 1.

Stoff	Photoeffektgrenzen	Mittelwert	Anmerkungen
NaCl	$2250 > \lambda > 2170$	2210	Alle angeführten Salze wurden drei Stunden lang mit Al-Funken belichtet.
	$2170 > \lambda_1 > 2026$	2098	
NaBr	$2250 > \lambda > 2170$	2210	
	$2170 > \lambda_1 > 2062$	2116	
NaJ	$2170 > \lambda > 2062$	2116	
	$2170 > \lambda_1 > 2062$	2116	
KCl	$2250 > \lambda > 2170$	2210	
	$2170 > \lambda_1 > 2026$	2098	
KBr	$2170 > \lambda > 2026$	2098	
	$2062 > \lambda_1 > 2026$	2044	
KJ	$2170 > \lambda > 2062$	2116	
	$2170 > \lambda_1 > 2026$	2098	
RbJ	$2300 > \lambda > 2250$	2275	
	$2250 > \lambda_1 > 2170$	2210	
CsJ	$2300 > \lambda > 2250$	2275	
	$2250 > \lambda_1 > 2170$	2210	

belichteten und unbelichteten Salzen ergeben, denn während der Beobachtung nach dieser Methode ist das Salzteilchen dauernd dem sichtbaren Bogenlicht ausgesetzt.

Die Wirkung der vorhergehenden Belichtung mit dem ultravioletten Licht und mit dem durch eine 30 cm dicke Schicht Wasser hindurchgegangenen Bogenlicht läßt sich auch an einem einzelnen Salzteilchen beobachten. In der Tabelle 2 sind die Beobachtungen des Photoeffekts an einem NaCl-Teilchen wiedergegeben. In der ersten Kolonne dieser Tabelle ist die Spannung (in Volt) angegeben, die man an die Kondensatorplatten anzulegen hat, um das Teilchen im Gleichgewicht zu halten.

Tabelle 2. Stoff: NaCl.

Spannung Volt	Lichtquelle Funken	Zeit der Beobachtung	Anmerkungen
218	Pb	$28^m\ 25^s$	
218	Pb	33 25	Ladung des Teilchens: negativ.
218	Al	33 30	
315	Al	33 50	
330	Al	34 33	
345	Al	35 10	
410	Al	35 20	
410	Pb	35 22	
500	Pb	36 00	
größer	Pb	36 20	Auf die Kondensatorplatte gefallen.

Das Teilchen hat eine negative Ladung; beim Photoeffekt wird also das Potential vergrößert. In der zweiten Kolonne sind die Metallfunken angegeben, durch welche das Teilchen während der Beobachtung des Photoeffekts belichtet wurde.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß man die Wellenlänge, bei welcher der Photoeffekt anfängt, von derjenigen, bei welcher er fortdauert, zu unterscheiden hat. Die erstere Wellenlänge ist immer kleiner als die zweite. Im angeführten Beispiel fängt der Photoeffekt bei einer Wellenlänge $2170 > \lambda > 1860$ an; denn die Belichtung mit Pb-Funken hat 5 Minuten nach dem Anfang der Beobachtung noch keinen Effekt hervorgerufen, während bei der Belichtung desselben Teilchens mit Al-Funken der Effekt schon nach 20 Sekunden anfing. Ersetzt man aber nach einiger Zeit den Al-Funken wieder durch den Pb-Funken, so dauert der Effekt mit der früheren Intensität fort. Daraus geht hervor, daß die in der Tabelle 1 angegebene Verschiebung durch dieselben oder fast dieselben Wellenlängen hervorgerufen wird, die auch den Photoeffekt verursachen.

Es ist zu beachten, daß das Teilchen gleichzeitig mit der ultravioletten Belichtung auch durch das Bogenlicht belichtet wird; das letztere geht durch eine 30 cm dicke Schicht Wasser hindurch und fällt auf das Teilchen von der anderen Seite. Um feststellen zu können, welchen Einfluß diese Belichtung auf den Photoeffekt ausübt, wurde das Teilchen eine Zeitlang mit dem Bogen allein belichtet, und erst dann wurde der Funken eingeschaltet. In der Tabelle 3 sind solche Beobachtungen für zwei NaCl-Teilchen angeführt. Bei dem ersten Teilchen wurde, nach einer 5 Minuten langen Belichtung mit Bogenlicht, der Effekt auch

Tabelle 3. Stoff: frisch zubereitetes NaCl-Salz.

Nr.	Spannung Volt	Lichtquelle	Zeit der Beobachtung	Zeitraum zwischen je zwei Beobachtungen	Photoeffekt
1	150	Bogen ohne Funken	$57^m\ 00^s$	$5^m\ 40^s$	nicht vorhanden
	150	Dasselbe	62 40		
	150	Al-Funken u. Bogen	63 00	5 —	„ „
	150	Dasselbe	68 00		
2	90	Al-Funken u. Bogen	30 50	18	starker Effekt
	135	Dasselbe	31 08	5	
	165	Dasselbe	31 13	20	
	195	Bogen ohne Funken	31 33	8 27	
	195	Al-Funken u. Bogen	40 00	10 —	nicht vorhanden
	250	Dasselbe	50 00		sehr schwach

nach der Einschaltung des Al-Funkens nicht beobachtet. Das zweite Teilchen wurde anfangs mit dem Bogen und mit dem Al-Funken zugleich belichtet und der Photoeffekt registriert; die Änderung der Ladung geschah nach einigen Sekunden. Eine Minute nach dem Anfang der Beobachtung wurde der Funken ausgeschaltet und das Teilchen einige Zeit nur mit dem Bogen belichtet. Nach 9 Minuten wurde wieder der Funken eingeschaltet; der Effekt begann aber erst nach 10 Minuten langer Belichtung mit diesem Funken.

Hält man also das Teilchen unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes allein, so verschiebt sich die Grenze der wirksamen Wellenlängen ebenfalls, aber jetzt in der Richtung kleinerer Wellenlängen. Dasselbe Resultat, wenn auch in weniger ausgeprägter Form, wird erhalten, wenn man das in Dunkelheit frisch zubereitete Salz einige Tage lang der Wirkung des Sonnenlichts aussetzt.

Außer den erwähnten Salzen wurde der Photoeffekt an dem durch Röntgenstrahlen[1], γ-Strahlen und Elektrolyse gefärbten, sowie an dem natürlich gefärbten NaCl-Salz untersucht. Dabei hat es sich erwiesen, daß die Photoeffektgrenze für natürlich gefärbtes Salz dieselbe wie für elektrolytisch gefärbtes ist. Außerdem wurde bemerkt, daß, während die mit Röntgen- und γ-Strahlen gefärbten Salze sich entfärbten, nachdem sie dem Tageslicht ausgesetzt wurden, die natürlich und elektrolytisch gefärbten Salze ihre Farbe behielten. Die Belichtung der letzteren Salze mit ultraviolettem Licht der Funken und mit sichtbarem Licht des Bogens hat die gefundene Photoeffektgrenze nicht geändert. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Photoeffektgrenze erwies sich gleich

$$2300 > \lambda > 2250.$$

Von den röntgenisierten Salzen wurden erstens schwach gefärbte hellgelbe, und zweitens stark gefärbte dunkelgelbe benutzt. Die starke Färbung wurde nach zweimonatiger Belichtung mit Röntgenstrahlen erreicht. Die Resultate der Beobachtungen dieser Salze sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Es ist zu beachten, daß die durch Röntgen- und γ-Strahlen gefärbten, sowie die mit ultraviolettem Licht belichteten Salze in Dunkelheit aufbewahrt werden müssen. Das Tageslicht entfärbt solche Salze

[1]) W. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 164, 1921; P. Tartakowski, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **59**, Heft 1, S. 125, 1927; B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **32**, 105, 1925.

Tabelle 4.

Spannung Volt	Zeit der Beobachtung	Lichtquelle Funken	Wellenlänge	Anmerkungen
280	15^m 50^s	Pb	2170	Natürlich gefärbtes Na Cl-Salz, dunkelblaue Farbe, die unter der Wirkung des Tageslichtes nicht verschwindet. Photoeffektgrenze $2300 > \lambda > 2250$. Für elektrolytisch gefärbtes Na Cl dieselbe Grenze.
320	17 20	Pb	2170	
350	17 35	Pb	2170	
350	17 36	ausgeschaltet	> 4000	
350	25 04	ausgeschaltet	> 4000	
350	25 05	Al	1860	
425	25 14	Al	1860	
445	25 37	Al durch geschm. Quarz	2250	
480	27 —	dasselbe	2250	
570	29 40	dasselbe	2250	
570	29 43	Al durch Glimmer	2300	
570	35 —	dasselbe	2300	

Tabelle 5.

Nr.	Spannung Volt	Zeit der Beobachtung	Filter	λ	Photoeffekt	Anmerkungen
1	345	38^m 40^s	grünes Glas	4000	vorhanden	Na Cl-Salz, negative Ladung. Stark gefärbt, dunkelgelb. 2 Monate lang mit harten Strahlen belichtet. Filter von der Seite des Bogens angebracht. Funken nicht eingeschaltet.
	375	38 47	" "			
	412	39 —	" "			
	435	40 30	" "			
	438	40 50	" "			
	457	42 40	" "			
	495	44 15	" "			
	Teilchen gefallen	45 —	" "			
2	270	45 35	flüssiger Filter	5000	nicht vorhanden	
	270	48 35				
	270	48 40	Al-Funken	1860	vorhanden	
	300	49 —	"			
	315	49 20	"			
	323	49 40	"			
	337	50 03	"			
	375	51 —	Glas; Funken ausgeschaltet	4000		
	390	51 30				
	405	51 55				
	435	52 40				
	450	54 10				
	465	55 20				
	585	55 38				
	630	55 53				
	Teilchen gefallen	56 10				

sehr schnell, und nach der Entfärbung ergibt sich für sie dieselbe Photoeffektgrenze wie für unbelichtete Salze.

Zum Schluß wollen wir die Resultate für die auf verschiedene Weise belichteten Probestücke des Na Cl-Salzes anführen (Tabelle 6).

Tabelle 6.

NaCl.	Photoeffektgrenzen
Bei Tageslicht chemisch hergestellt, unbelichtet . .	$2170 > \lambda > 2026$
Mit ultraviolettem Licht belichtet	$2250 > \lambda > 2170$
Durch Röntgenstrahlen schwach gefärbt	$2250 > \lambda > 2170$
Durch γ-Strahlen schwach gefärbt	$2250 > \lambda > 2170$
Durch Röntgenstrahlen stark gefärbt	$5000 > \lambda > 4000$
Dasselbe, durch Tageslicht entfärbt	$2170 > \lambda > 2026$
Natürlich gefärbt, blau	$2300 > \lambda > 2250$
Elektrolytisch gefärbt	$2300 > \lambda > 2250$

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, liegen die Photoeffektgrenzen nur für ein sehr lange und sehr stark gefärbtes Probestück im Bereich des sichtbaren Spektrums. Der Umstand, daß die natürlich und elektrolytisch gefärbten Probestücke des NaCl ihre Färbung unter der Wirkung des sichtbaren Lichtes nicht ändern, legt die Vermutung nahe, daß man es in diesem Falle nicht mit reinen Salzen zu tun hat, sondern mit solchen, die eine gewisse Menge metallischer Partikeln enthalten, welche mit den Cl-Ionen entweder nicht reagieren, oder aber eine beständige chemische Verbindung bilden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Prof. Rogestwenski, der uns die dazu nötigen Apparate zur Verfügung gestellt hat, sind wir zu einem aufrichtigen Dank verpflichtet. Ferner möchten wir unseren Dank Herrn Chalfin aussprechen, der liebenswürdigerweise die Färbung der Salze übernommen hat.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung.

Von **Udo Wegner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 25. August 1927.)

Die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

wird behandelt sowie die Verallgemeinerung

$$B(\tau) = \lambda\int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

derselben. Im letzten Falle wird bewiesen, daß $B(t) \equiv 0$ die einzige mögliche Lösung ist unter gewissen Entwickelbarkeitsvoraussetzungen. Von der ersteren wird gezeigt, daß die einzige Lösung, die ≥ 0 ist, $B(t) \equiv 0$ ist, falls $B(\tau)$ beschränkt bleibt.

In den Monthly Notices **81**, 361, 1921 veröffentlicht E. A. Milne eine Arbeit über das Strahlungsgleichgewicht in äußeren Schichten eines Sternes. Es wird darin für das Strahlungsgleichgewicht die Gleichung

$$2\,C'(\tau) = \int_0^\tau \frac{C(\tau+y) - C(\tau-y)}{y}\, e^{-y}\, dy + \int_\tau^\infty \frac{C(\tau+y)}{y}\, e^{-y}\, dy$$

gegeben, bei der

$$\tau = \int_0^x k \cdot \varrho\, dx$$

ist, und x die Dicke der Schicht, von der Oberfläche aus gemessen, bezeichnet. Weiter ist $\varrho(x)$ die Dichte und $k(x)$ der Absorptionskoeffizient. $C'(\tau) = B(\tau)$ bedeutet die Intensität der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers bei der Temperatur der gegebenen Schicht. Aus der obigen Integraldifferentialgleichung leitet er die homogene Integralgleichung:

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(t) \cdot Li(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

ab, wobei

$$Li(e^{-|t-\tau|}) = \int_1^\infty \frac{(e^{-|\tau-t|\xi})}{\xi}\, d\xi$$

ist, und versucht sie nach der Methode der sukzessiven Approximation zu lösen. Als zweite Approximation erhält er:

$$B(t) = \alpha + 2b\tau + \frac{1}{2}\, e^{-\tau}(b - \alpha - b\tau) + \frac{1}{2}\,(\alpha\tau + b\tau^2) \cdot \int_{\tau}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y}\, dy;$$

V. A. Ambarzumian und N. A. Kosirev[1] versuchen dann einen strengen Beweis zu geben, daß die einzige mögliche Lösung der obigen Integralgleichung

$$B(t) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} B(t)\, Li\,(e^{-|\tau - t|})\, dt, \qquad B(\tau) \equiv 0,$$

ist. Jedoch ist der Beweis nicht stichhaltig, da er sich ständig im Kreise dreht und noch dabei einige Fehler enthält. (Ausführlicher siehe im zweiten Teil.) Kostitzins[2] Überlegungen sind ebenfalls nicht einwandfrei in den Grenzbetrachtungen. P. Parchomenko[3] schließt ihre Überlegungen an den Fall, daß $B(\tau)$ eine ganze Funktion sei, und zwar, wenn man die Konvergenzfrage erledigt, zeigt es sich, daß $B(\tau)$ eine ganz spezielle $\to 0$ mit $\tau \to \infty$ konvergierende Funktion sein muß. Auch in diesem Falle kann man die Überlegung schneller durchführen. Im übrigen bleibt die Konvergenzfrage vollkommen unerledigt. Wir wollen nun im ersten Teil eine allgemeinere in der theoretischen Physik vorkommende Integralgleichung behandeln und dann im zweiten Teil zur Strahlungsgleichung übergehen.

1. Teil.

Wir legen unseren Betrachtungen die Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} B(t) \cdot Li\,(e^{-|t - \tau|})\, dt \qquad \text{(I)}$$

zugrunde, wobei

$$Li\,(e^{-x}) = -\int_{x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t}\, dt$$

---

[1] V. A. Ambarzumian und N. A. Kosirev, Some remarks on the theory of radiative Equilibrium in the outer layers of the stars. Monthl. Not. **88**, 209 ff. 1927, Nr. 3.

[2] V. Kostitzin, Sur quelques équations intégrales. Moskau 1926.

[3] P. Parchomenko, Über das Strahlungsgleichgewicht. Astron. Nachr. **227**, Nr. 5443, 1926.

bedeutet. T. Carlemann hat in „Uppsala Universitets Arsskrift“ 1923, Mat. och Naturv. Abh. 3, die Hilbert-Weylsche Theorie erweitert, und aus seiner Theorie folgt, daß die obige Integralgleichung unter der Voraussetzung, daß die stetige Funktion $B(t)$ quadratisch integrierbar ist, nur die Lösung $B(t) \equiv 0$ besitzt für jedes λ [1].

Im folgenden soll ein direkter Beweis gegeben werden unter der Voraussetzung, daß $B(t)$ in eine absolut und gleichmäßig konvergente Reihe für jedes t in $-\infty < t < +\infty$ entwickelbar sei. Die Nr. 1 bis 7 enthalten Vorbereitungen, der eigentliche Beweis beginnt mit Nr. 8.

1. $$Li\,(e^{-|t-\tau|}) = \int_1^\infty \frac{e^{-\xi|t-\tau|}}{\xi}\,d\xi$$

folgt sofort aus der Definition des Integrallogarithmus.

2. Nach Laplace ist

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\xi|t-\tau|} = \int_0^\infty e^{-\alpha^2 - \xi^2 \frac{(t-\tau)^2}{4\alpha^2}}\,d\alpha$$

für $\xi > 0$.

---

[1] Für $\lambda < \frac{1}{2}$ ist die Behauptung trivial, falls $B(\tau)$ beschränkt bleibt, denn es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt = \int_{-\infty}^{\tau} Li\,(e^{-(\tau-t)})\,dt + \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-(t-\tau)})\,dt$$

$$= \int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,du + \int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,du = 2.$$

Also sei $M =$ obere Schranke von $(B(\tau))$ in $-\infty \leq \tau \leq +\infty$. Dann ist

$$|B(\tau)| < \lambda M \cdot 2 = 2\lambda M.$$

Also auch

$$M < 2\lambda M,$$

was für $\lambda < \frac{1}{2}$ unmöglich ist. Ist $\lambda = \frac{1}{2}$, so hat die Integralgleichung

$$B(\tau) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, Li\,(e^{-|\tau-t|})\,dt$$

die Lösung

$$B(\tau) \equiv 1 \quad \text{und} \quad B(\tau) \equiv \tau,$$

die nicht quadratisch in $-\infty < \tau < +\infty$ integrierbar ist.

3. Wir berechnen mit Hilfe der Formel aus 1. und 2. die folgende Transformation:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, Li\,(e^{-|t-\tau|})\, dt = \int_{-\infty}^{+\infty} B(t) \cdot \int_{1}^{\infty} \frac{e^{-\xi|\tau-t|}}{\xi}\, d\xi$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{1}^{\infty} \frac{B(t)}{\xi} \cdot dt\, d\xi \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha^2 - \frac{\xi^2 (t-\tau)^2}{4\alpha^2}}\, d\alpha$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{B(t)}{\xi} e^{-\alpha^2} \cdot e^{-\frac{\xi^2 (t-\tau)^2}{4\alpha^2}}\, d\alpha\, dt\, d\xi$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha=0}^{+\infty} \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2}}{\xi} d\xi\, d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, e^{-\frac{\xi^2 (t-\tau)^2}{4\alpha^2}}\, dt. \qquad \text{(II)}$$

Diese Vertauschung der Integrationsfolge ist sicher möglich, unter der Voraussetzung, daß $B(t)$ eine stetige Funktion in $-\infty < t < +\infty$ ist und $\int_{-\infty}^{+\infty} B^2(t)\, dt$ existiert.

4. $H_n(x)$ sei das $n$te Hermitesche Polynom, das durch die erzeugende Funktion

$$f(x,t) = e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!}\, t^n$$

definiert ist. Es gelten dann folgende Rekursionsformeln für die $H_n(x)$

$$\frac{dH_n(x)}{dx} = 2n \cdot H_{n-1}(x), \qquad n \geqq 1$$

$$H_{n+1}(x) = 2x \cdot H_n(x) - 2n H_{n-1}(x), \qquad n \geqq 1$$

$$H_0(x) = 1.$$

Weiter ist

$$H_{2\varrho+1}(0) = 0, \qquad \varrho \geqq 0$$

$$H_{2\varrho}(0) = \frac{(-1)^{\varrho} \cdot (2\varrho)!}{\varrho!}, \qquad \varrho \geqq 0 \qquad 0! = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) = \begin{matrix} 0 \\ 2^n n! \sqrt{\pi} \end{matrix} \Bigg\} \begin{matrix} n \neq m \\ n = m. \end{matrix}$$

Das Additionstheorem ergibt sich durch den Ansatz:

$$x = \frac{u+v}{\sqrt{2}} \quad \text{in} \quad f(x,t)$$

$$f(x,t) = e^{-t^2+2tx} = e^{-\frac{t^2}{2}-\frac{t^2}{2}+2\left(\frac{u+v}{\sqrt{2}}\right)t} = e^{-\frac{t^2}{2}+2u\cdot\frac{t}{\sqrt{2}}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}+2v\cdot\frac{t}{\sqrt{2}}}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(u)}{n!} \frac{t^n}{(\sqrt{2})^n} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(v)}{n!} \frac{t^n}{(\sqrt{2})^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n\left(\frac{u+v}{\sqrt{2}}\right)\cdot t^n}{n!}$$

und durch Vergleiche von gleich hohen Potenzen von t folgt:

$$H_n\left(\frac{u+v}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{(\sqrt{2})^n} \sum_{\varkappa=0}^{n} \binom{n}{\varkappa} H_\varkappa(u)\, H_{n-\varkappa}(v) \qquad n \geqq 0. \qquad \text{(III)}$$

5. Die Funktion $y = e^{-px^2}$ $p > 0$ ist sicher nach Hermiteschen Polynomen entwickelbar, und die im Fourierschen Sinne gebildete Reihe konvergiert im ganzen unendlichen Intervall absolut und gleichmäßig, da

$$x^3 e^{-px^2} \to 0$$

für

$$x \to \pm\infty$$

ist [1].

Da y eine gerade Funktion ist, so gilt

$$e^{-px^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{2\nu} H_{2\nu}(x)\, e^{-x^2}, \qquad \text{(IV)}$$

und durch formales Differentieren gelangen wir, unter Beachtung von 4., zu

$$-2px\,e^{-px^2} = -\sum c_{2\nu} H_{2\nu+1}(x)\, e^{-x^2}, \qquad \text{(V)}$$

dieses ist andererseits

$$= -\sum c_{2\nu} (H_{2\nu} \cdot 2x)\, p\, e^{-x^2}$$

und aus 4.

$$= -\sum p c_{2\nu} \left(H_{2\nu+1}(x) + 4\nu H_{2\nu-1}(x)\right) e^{-x^2}.$$

$$2px\,e^{-px^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} p \cdot c_{2\nu} H_{2\nu+1}(x)\, e^{-x^2} + e^{-x^2} \sum 4\nu p c_{2\nu} H_{2\nu-1}(x)$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\infty} H_{2\nu+1}(x)\, e^{-x^2} \left(c_{2\nu} \cdot p + 4(\nu+1) p c_{2\nu+2}\right) \qquad \text{(VI)}$$

---

[1] Siehe Myller-Lebedeff, Math. Ann. **64**, 399, 400 und Weyl, Singuläre Integralgleichungen, S. 60. Göttingen 1908.

und durch Vergleichung der Koeffizienten von (V) und (VI) ergibt sich die Rekursionsformel

$$c_{2\nu+2} = -\frac{(p-1)}{4(\nu+1)p}\, c_{2\nu}{}^{*},$$

$$c_{2\nu} = \frac{(-1)^{\nu}(p-1)^{\nu}\cdot c_0}{4^{\nu}p^{\nu}\cdot \nu!},$$

$$\sqrt[+]{\pi}\, c_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-px^2}\,dx = \frac{1}{\sqrt{p}}\cdot \sqrt[+]{\pi},$$

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt[+]{p}}.$$

Um die Formeln für unsere späteren Zwecke geeignet zu machen, setzen wir $p = \frac{\xi^2}{4\alpha^2}$, dann wird

$$c_{2\nu} = \frac{(-1)^{\nu}(\xi^2 - 4\alpha^2)^{\nu}\cdot 2\alpha}{4^{\nu}\cdot \nu!\ \xi^{2\nu+1}}, \qquad \nu \geqq 0. \tag{VII}$$

$$c_{2\nu+1} = 0.$$

Die Formel (V) stellt in der Tat die Funktion $-2pxe^{-px^2}$ dar, da sowohl (III) als auch die durch gliedweise Differentiation aus (III) gewonnene Reihe in jedem endlichen Intervall gleichmäßig und absolut konvergieren.

6. Es seien nun aus den Koeffizienten $c_{2\nu}$ in 5. neue Koeffizienten hergeleitet, die in 8. gebraucht werden:

$$\bar{c}_{2\nu} = \int_{\alpha=0}^{\infty}\int_{\xi=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2}\, c_{2\nu}}{\xi}\, d\alpha\, d\xi, \qquad \nu \geqq 0.$$

---

* $\int_0^x e^{-pt^2}\,dt$ ist dann ebenfalls in eine im ganzen unendlichen Intervall absolut und absolut gleichmäßig konvergente Reihe, nämlich:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} c_{2\nu} H_{2\nu-1}(x)\, e^{-x^2} + C,$$

entwickelbar (siehe Weyl S. 59).

Diese Integrale existieren, wie (VI) lehrt, und wegen der gleichmäßigen Konvergenz darf die Integrationsfolge vertauscht werden.

$$\bar{c}_{2\nu} = \int_{\alpha=0}^{\infty} \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \frac{(\xi^2 - 4\alpha^2)^\nu \cdot 2\alpha e^{-\alpha^2}}{\xi^{2\nu+2}} \, d\xi \, d\alpha$$

$$= \frac{2(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \int_{\alpha=0}^{\infty} \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{\alpha \cdot e^{-\alpha^2}}{\xi^{2\nu+2}} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \binom{\nu}{\varkappa} \xi^{2\varkappa} (4\alpha^2)^{\nu-\varkappa} (-1)^{\nu-\varkappa} \, d\xi \, d\alpha$$

$$= \frac{2(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha \cdot e^{-\alpha^2} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} (-1)^{\nu-\varkappa} \cdot \binom{\nu}{\varkappa} (4\alpha^2)^{\nu-\varkappa} \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{1}{\xi^{2\nu-2\varkappa+2}} \, d\xi, \quad \nu \geqq \varkappa$$

$$= \frac{2(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha \cdot e^{-\alpha^2} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \frac{(-1)^{\nu-\varkappa} \binom{\nu}{\varkappa} (4\alpha^2)^{4-\varkappa}}{2\nu - 2\varkappa + 1}$$

$$= \frac{2(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} (-1)^{\nu-\varkappa} \binom{\nu}{\varkappa} \cdot \frac{1}{2\nu - 2\varkappa + 1} \cdot 4^{\nu-\varkappa} \int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha^{2\nu-2\varkappa+1} e^{-\alpha^2} \, d\alpha.$$

Nun ist aber

$$\int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha^{2n+1} e^{-\alpha^2} \, d\alpha = \frac{1}{n+1} \int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha^{2n+3} e^{-\alpha^2} \, d\alpha, \qquad n \geqq 0,$$

wie durch partielle Integration folgt. Demnach

$$\int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha^{2n+1} e^{-\alpha^2} \, d\alpha = n! \int_{\alpha=0}^{\infty} \alpha e^{-\alpha^2} \, d\alpha = \frac{n!}{2}$$

$$\bar{c}_{2\nu} = \frac{(-1)^\nu}{4^\nu \cdot \nu!} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} (-1)^{\nu-\varkappa} \binom{\nu}{\varkappa} \cdot 4^{\nu-\varkappa} \cdot \frac{1}{2\nu - 2\varkappa + 1} \cdot (\nu - \varkappa)! \quad \text{(VIII)}$$

$$\bar{c}_{2\nu} = (-1)^\nu \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \frac{(-1)^{\nu-\varkappa}}{4^\varkappa \varkappa!} \frac{1}{(2\nu - 2\varkappa + 1)} \quad \text{(VIIIa)}$$

$$\bar{c}_{2\nu} = \sum_{\varkappa=0}^{\nu}{}' \frac{(-1)^\varkappa}{4^\varkappa \cdot \varkappa! (2\nu - 2\varkappa + 1)}; \quad \text{(VIIIb)}$$

$$\bar{c}_{2\nu+1} = 0.$$

7. Aus (III) folgt

$$H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{(\sqrt{2})^n} \sum_{\nu=0}^{n} \binom{n}{\nu} H_{n-\nu}(x) \cdot H_\nu(0).$$

Setzen wir voraus, daß die Funktion $B(t)$ nach Hermiteschen Polynomen in eine absolut und gleichmäßig konvergente Reihe entwickelbar sei, d. h.

$$B(t) = e^{-t^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu H_\nu(t),$$

dann ist auch

$$B(\sqrt{2}\,x) = e^{-x^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu H_\nu(t)$$

in eine solche Reihe entwickelbar, wobei

$$b_\nu = \frac{1}{2^\nu \cdot \nu! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, H_\nu(t)\, dt$$

und

$$d_\nu = \frac{1}{2^\nu \cdot \nu! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sqrt{2}\,x)\, H_\nu(x)\, dx$$

$$= \frac{1}{2^\nu \cdot \nu! \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, H_\nu\left(\frac{t}{\sqrt{2}}\right) dt$$

ist. Also

$$d_\nu = \frac{1}{2^\nu \cdot \nu! \sqrt{\pi}\,(\sqrt{2})^{\nu+1}} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \binom{\nu}{\varkappa} H_\varkappa(0) \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, H_{\nu-\varkappa}(t)\, dt$$

$$d_\nu = \frac{1}{(\sqrt{2})^{\nu+1}} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \binom{\nu}{\varkappa} H_\varkappa(0)\, b_{\nu-\varkappa} \qquad \text{(IX)}$$

8[1]. Jetzt kommen wir zum Beweis unseres Satzes: Ist $B(\tau)$ eine Lösung von

$$B(\tau) = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, Li\,(e^{-|t-\tau|})\, dt,$$

die stetig, absolut und quadratisch integrierbar und in eine im ganzen unendlichen Intervall absolut und gleichmäßig konvergente Reihe von Hermiteschen Polynomen entwickelbar ist, so ist unter gewissen Integrierbarkeitsvoraussetzungen $B(\tau) \equiv 0$.

Beweis: $$B(x) = \sum e^{-x^2} b_\nu H_\nu(x)$$

sei die Entwicklung von $B(x)$, und für

$$e^{-\frac{\gamma^2 x^2}{4a^2}} = \sum e^{-x^2} c_{2\nu} H_{2\nu}(x)$$

[1] C. Runge, Math. Ann. **75**, 130, 1914.

besteht nach 5. die für alle $x \geqq 0$ absolut und gleichmäßig konvergierende Entwicklung mit den Koeffizienten (VII). Dann wird:

$$B(t)\, e^{-\frac{\xi^2 (t-\tau)^2}{4 a^2}} = \sum_{\nu, \varrho = 0}^{\infty} b_\nu c_\varrho e^{-t^2} \cdot e^{-(t-\tau)^2} H_\nu(t) H_\nu(\tau - t). \qquad (A)$$

Als Voraussetzung bestehe die konvergente Darstellung:

$$J(\tau, \alpha, \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\, e^{\frac{\xi^2 (t-\tau)^2}{4 a^2}} dt = \sum_{\nu, \varrho = 0}^{\infty} b_\nu c_\varrho \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} e^{-(t-\tau)^2} H_\nu(t) . H_\nu(\tau - t)$$

und durch ν-malige partielle Integration ergibt sich:

$$J(\tau, \alpha, \xi) = \sum_{\nu, \varrho = 0}^{\infty} b_\nu c_\varrho \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} H_{\nu+\varrho}(\tau - t)\, e^{-(\tau - t)^2} dt.$$

Setzt man:

$$\xi = \sqrt{2}\, t - \frac{\tau}{\sqrt{2}}$$

und

$$\frac{\tau}{\sqrt{2}} = v,$$

so wird

$$J(v\sqrt{2}, \alpha, \xi) = \sum_{\nu, \varrho}^{\infty} b_\nu c_\varrho \frac{e^{-v^2}}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{\nu+\varrho}\left(\frac{v - \xi}{\sqrt{2}}\right) e^{-\xi^2} d\xi.$$

Hier wende man das Additionstheorem an und beachte die Orthogonalitätseigenschaft, dann wird

$$J(v\sqrt{2}, \alpha, \xi) = \frac{e^{-v^2}}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\pi} \sum_{\nu, \varrho = 0}^{\infty} b_\nu c_\varrho \frac{H_{\nu+\varrho}(v)}{(\sqrt{2})^{\nu+\varrho}}. \qquad (B)$$

9. Aus (II) folgt rein formal:

$$B(v\sqrt{2}) = \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_1^{\infty} J(v\sqrt{2}; \xi, \alpha) \frac{e^{-\alpha^2}}{\xi} d\xi\, d\alpha.$$

$$B(v\sqrt{2}) = \frac{2\lambda}{\sqrt{2}} \sum_{\varrho, \nu = 0}^{\infty} b_\nu e^{-v^2} \frac{H_{\nu+\varrho}(v)}{(\sqrt{2})^{\nu+\varrho}} \int_{\alpha=0}^{\infty} \int_{\xi=1}^{\infty} \frac{c_\varrho e^{-\alpha^2}}{\xi} d\xi\, d\alpha \qquad (C)$$

und nach (VIIIb)

$$B(v\sqrt{2}) = \frac{2\lambda}{\sqrt{2}} \sum_{\varrho, \nu = 0}^{\infty} b_\nu e^{-v^2} \frac{H_{\nu+2\varrho}(v)}{(\sqrt{2})^{\nu+2\varrho}} \sum_{\varkappa=0}^{\varrho} \frac{(-1)^\varkappa}{4^\varkappa \varkappa!\, (2\varrho - 2\varkappa + 1)}; \qquad (D)$$

da $\bar{c}_{2\nu+1} = 0$ war, kommen für ϱ nur gerade Zahlen in Betracht, daher wurde ϱ durch 2ϱ ersetzt.

Nach 7. ist

$$B(v\sqrt{2}) = e^{-v^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu H_\nu(t)$$

mit der Formel (VIII) für d_ν. Setzt man diese letzte Entwicklung für $B(v\sqrt{2})$ der Entwicklung (D) gleich, so folgt:

$$e^{-v^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(\sqrt{2})^{\nu+1}} \sum_{\varkappa=0}^{\nu} \binom{\nu}{\varkappa} H_\varkappa(0)\, b_{\nu-\varkappa} H_\nu(t)$$

$$= 2\lambda e^{-v^2} \sum_{\nu,\varrho=0}^{\infty} \frac{b_\nu}{(\sqrt{2})^{\nu+2\varrho+1}} \sum_{\varkappa=0}^{\varrho} \frac{(-1)^\varkappa}{4^\varkappa \varkappa!\,(2\varrho-2\varkappa+1)} H_{\nu+2\varrho}(t). \qquad \text{(X)}$$

$$H_{2\varrho+1}(0) = 0.$$

$$H_{2\varrho}(0) = (-1)^\varrho \frac{(2\varrho)!}{\varrho!}, \qquad \varrho \geqq 0.$$

10. Konvergenzfragen. Wegen der absoluten und gleichförmigen Konvergenz wird (A) ebenfalls als Cauchysches Produkt absolut und gleichmäßig konvergieren. (B) soll dann absolut und gleichmäßig konvergent und nach α und ξ gliedweise integrierbar sein. Weiter gilt das Theorem von Bromwich „Infinite series", S. 502, Nr. 176 (1927), das uns die gliederweise Integration gestattet.

(C) ist ebenfalls eine Identität, weil

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} c_{2\nu} e^{-x^2} H_{2\nu}(x)$$

absolut und gleichförmig konvergent ist für alle $x \geqq 0$ und jedes endliche α und ξ, und schließlich

$$|f_{2\varrho}(\xi,\alpha)| = \left|\int_{a=0}^{\infty}\int_{\xi=1}^{\infty} \frac{c_{2\varrho}\, e^{-a^2}}{\xi}\, d\xi\, da\right| \leqq \int_{a=0}^{\infty}\int_{\xi=1}^{\infty} \frac{|c_{2\varrho}|\, e^{-a^2}}{\xi}\, d\xi\, da$$

$$\leqq \sum_{\varkappa=0}^{\varrho} \frac{1}{4^\varkappa \varkappa!\,(2\varrho-2\varkappa+1)}$$

$$\leqq |c_{2\varrho}(1,1)|$$

ist. (D) ist ebenfalls absolut und gleichmäßig konvergent, da

$$\left|\sum_{\varkappa=0}^{\varrho} \frac{(-1)^\varrho}{4^\varkappa \varkappa!\,(2\varrho-2\varkappa+1)}\right| < |c_{2\varrho}(1,1)|$$

ist. Nach den obigen Sätzen ist somit (D) eine absolut konvergente Reihe und (X) eine konvergente Identität[1].

11. Vergleichen wir rechts und links in (X) die Koeffizienten von $H_n(t)$, so folgt:

$H_0(t)$: $$\frac{b_0}{\sqrt{2}} = 2\lambda \cdot \frac{b_0}{\sqrt{2}}.$$

1. Fall: $\lambda \neq \frac{1}{2}$,

dann ist

$$b_0 = 0.$$

$H_1(t)$: $$\frac{1}{(\sqrt{2})^2}\left(H_1(0)\, b_0 + H_0(0)\, b_1\right) = 2\lambda \frac{b_1}{(\sqrt{2})^2}.$$

$$\lambda \neq \tfrac{1}{2} \quad \text{gibt} \quad b_1 = 0.$$

Es sei nun für $\lambda \neq \frac{1}{2}$ schon bewiesen, daß

$$b_0,\ b_1,\ b_2,\ \ldots\ b_{n-1} = 0$$

ist, dann wird für $H_n(t)$

$$\frac{b_n}{(\sqrt{2})^{n+1}} = 2\lambda \cdot \frac{b_n}{(\sqrt{2})^{n+1}},$$

das heißt

$$b_n = 0.$$

Daraus ergibt sich der erste Satz: Die einzige in eine absolut und gleichmäßig in jedem endlichen Gebiet konvergierende Reihe von Hermiteschen Polynomen darstellbare Lösung von (I) ist für $\lambda \neq \frac{1}{2}$

$$B(\tau) \equiv 0.$$

12. 2. Fall: $\lambda = \frac{1}{2}$.

Der Koeffizient von $H_n(t)$ in (X) rechts und links liefert die Gleichung:

$$\frac{1}{(\sqrt{2})^{n+1}}\left[\binom{n}{0} H_0(0)\, b_n + \binom{n}{1} H_1(0)\, b_{n-1} + \binom{n}{2} H_2(0)\, b_{n-2} + \right.$$

$n \geqq 0$ $$\left. \cdots + \binom{n}{n} H_n(0)\, b_0\right] = \frac{1}{(\sqrt{2})^{n+1}} \qquad \text{(XI)}$$

$$+ [b_0 \tau_n + b_1 \tau_{n-1} + b_2 \tau_{n-2} + \cdots + b_n \tau_0],$$

wo die $\bar{c}_n$ durch (VIIIb) definiert sind.

$n = 0$ $$b_0 = b_0 \tau_0 = b_0.$$

$n = 1$ $$H_0 b_1 + H_1 b_0 = b_0 \bar{c}_1 + b_1 \bar{c}_0,$$

$$H_1(0) = 0, \quad \bar{c}_1 = 0,$$

$$b_1 = b_1.$$

[1] Siehe Anm. S. 813.

$n = 2$

$$H_0(0)\,b_2 + H_1(0)\,b_1 + H_2(0)\,b_0 = b_0\,\bar{c}_2 + b_1\,\bar{c}_1 + b_2\,\bar{c}_0,$$

$$b_2 + H_2(0)\,b_0 = b_0\,\bar{c}_2 + b_2\,\bar{c}_0,$$

$$H_2(0)\,b_0 = b_0\,\bar{c}_2,$$

$$(-1)^1\frac{2!}{1!}\,b_0 = b_0\cdot\left(1-\frac{1}{4^1}\right),$$

$$-2\,b_0 = \frac{3}{4}\,b_0,$$

das heißt

$$b_0 = 0.$$

$n = 3$

$$H_0(0)\,b_3 + H_1(0)\,b_2 + H_2(0)\,b_1 + H_3(0)\,b_0 = b_0\,\bar{c}_3 + b_1\,\bar{c}_2 + b_2\,\bar{c}_1 + b_3\,\bar{c}_0.$$

$$H_1 = H_3 = 0, \quad b_0 = \bar{c}_1 = 0,$$

$$b_3 + H_2\,b_1 = b_1\,\bar{c}_2 + b_3.$$

$$H_2(0)\,b_1 = b_1\,\bar{c}_2,$$

d. h. wie in $n = 2$

$$b_1 = 0.$$

Allgemein schließt man aus dem Koeffizienten von H_{n+3}:

$$H_2(0)\,b_n = b_n\,\bar{c}_2,$$

das heißt

$$b_n = 0.$$

Somit gilt der Satz: Die Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda\int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\,Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt$$

hat eine und nur eine Lösung für jedes beliebige $\lambda = \text{const}$. Diese Lösung ist unter gewissen Integrierbarkeitsvoraussetzungen

$$B(\tau) \equiv 0,$$

falls man sich auf stetige, absolut und quadratisch integrierbare Lösungen beschränkt, die in eine im ganzen unendlichen Intervall absolut und gleichmäßig konvergente Reihe von Hermiteschen Polynomen entwickelbar sind. — Ist $f(\tau)$ ebenfalls eine nach Hermiteschen Polynomen entwickelbare Funktion, so hat die Integralgleichung

$$B(\tau) = f(\tau) + \lambda\int_{-\infty}^{+\infty} B(t)\,Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt$$

stets eine und nur eine nach Hermiteschen Polynomen fortschreitende Funktion als Lösung, falls man sich wiederum auf stetige, absolut und quadratisch integrierbare Lösungen beschränkt, die

in eine absolute und gleichmäßig konvergente Reihe von Hermiteschen Polynomen entwickelbar sind, und falls $\lambda = \frac{1}{3}$ ist noch der Bedingung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)\, d\tau = 0$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot \tau\, d\tau = 0$$

genügt.

Der letzte Teil erhellt sofort aus den Koeffizienten in Darstellung (XI).

Ist

$$f(\tau) = e^{-\tau^2} \sum f_\nu H_\nu(t),$$

so wird b_n rekursiv aus

$$\sum \binom{n}{\nu} H_\nu(0)\, b_{n-\nu} - (\sqrt{2})^{n+1} f_n = 2\lambda \sum_{\nu=0}^{n} b_\nu \bar{c}_{n-\nu}$$

berechnet, und bei $\lambda = \frac{1}{3}$ folgt

$$b_0 = b_0 + f_0,$$
$$l_1 = l_1 + f_1,$$

das heißt

$$f_0 = 0, \quad f_1 = 0.$$

Nun ist aber

$$f_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)\, d\tau,$$

$$f_1 = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot \tau\, d\tau.$$

Die Einzigkeit folgt aber aus

$$B(\tau) - \bar{B}(\tau) = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \left(B(t) - \bar{B}(t)\right) Li\,(e^{-|t-\tau|}),$$

falls $\bar{B}(\tau)$ eine zweite Lösung ist und da, falls $B(\tau)$ und $\bar{B}(\tau)$ entwickelbar ist, es auch $B(\tau) - \bar{B}(\tau)$ ist.

2. Teil.

In diesem Teile wollen wir die Milnesche Form der Strahlungsgleichung untersuchen:

$$B(\tau) = \tfrac{1}{3} \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\, B(t)\, dt^*.$$

* Kosirev schreibt $Li\,|t-\tau|$ statt $Li\,(e^{-|t-\tau|})$.

Zunächst führen wir einige Hilfssätze an und von 5. an folgen dann die Beweise des Satzes.

1. Es ist

$$1 = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt.$$

Beweis:

$$\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt = \int_0^\tau Li\,(e^{-(\tau-t)})\,dt + \int_\tau^\infty Li\,(e^{-(t-\tau)})\,dt$$

$$= \int_0^\tau Li\,(e^{-u})\,du + \int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,du = 1 - e^{-\tau} + \tau\, Li\,(e^{-\tau}) + 1, \text{ w. z. b. w.}$$

2. Es ist

$$e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau}) \geqq 0.$$

Beweis:

$$e^{-\tau} = \int_\tau^\infty e^{-x}\,dx, \quad \tau\, Li\,(e^{-\tau}) = \tau \int_\tau^\infty \frac{e^{-x}}{x}\,dx = \int_\tau^\infty \frac{\tau}{x} e^{-x}\,dx,$$

$$e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau}) = \int_\tau^\infty e^{-x}\left(1 - \frac{\tau}{x}\right)dx,$$

nun ist aber $0 \leqq \tau \leqq \infty$ $\frac{\tau}{x} \leqq 1$. Daraus folgt die Behauptung. (Diese Formeln finden sich schon bei Kosirev und Ambazumian, siehe oben.)

3. Es ist

$$0 \leqq e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau}) \leqq 1.$$

Beweis: Das Maximum von $e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})$ ist ein Grenzmaximum und liegt bei $\tau = 0$, denn

$$\frac{d}{d\tau}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) = Li\,(e^{-\tau}) \neq 0.$$

4. Die Gleichung

$$\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt = 2 - e^{-\tau} + \tau\, Li\,(e^{-\tau})$$

gibt eine Abschätzung von

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,B\,(t)\,dt.$$

Ich behaupte: Ist $B(\tau)$ eine stetige in $0 \leqq \tau \leqq +\infty$ beschränkte Funktion, so liegt das Maximum in der Grenze unendlich oder $B(\tau)$ ist $= 0$. Es folgt nämlich aus

$$B(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,B(t)\,dt.$$

$$|B(\tau)| \leqq \frac{\operatorname{Max}|B(\tau)|}{2}\left(2 - e^{-\tau} + \tau\,Li\,(e^{-\tau})\right)$$

$$\leqq \operatorname{Max}|B(\tau)|\left(1 - \tfrac{1}{2}\left[e^{-\tau} - \tau\,Li\,(e^{-\tau})\right]\right),$$

woraus die Behauptung erhellt.

5. Satz. Die Integralgleichung

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\,Li\,(e^{-\tau}) + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\,\varphi(t)\,dt\right)$$

hat nur eine Lösung $\varphi(\tau) = 1$, falls man nur stetige beschränkte Lösungen in Betracht zieht.

Beweis: Ich stelle, wie bei Kosirev, zwei Funktionenfolgen $\varphi_n(\tau)$ und $\psi_n(\tau)$ auf durch die Relationen:

$$1.\quad \varphi_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,\varphi_{n-1}(t)\,dt,$$

$$\varphi_1(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\,dt,$$

$$2.\quad \psi_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\,\psi_{n-1}(t)\,dt,$$

$$\psi_1(\tau) = 1 - \varphi_1(\tau)$$

[siehe V. A. Ambarzumian und v. Kosirev, a. a. O. Gleichung (12) und (13).] Dann ist

$$\varphi_n(\tau) = 1 - (\psi_1 + \psi_2 + \cdots + \psi_n) > 0$$

und

$$\psi_n(t) > 0,$$

also

$$\varphi_n(\tau) < 1$$

für alle $\tau \geqq 0$. Die Folge der $\varphi_n(\tau)$ ist gleichmäßig stetig, weil offenbar

$$\varphi_n(\tau + h) - \varphi_n(\tau) < \tfrac{1}{2}\int_0^\infty |\,Li\,(e^{-|\tau+h-t|}) - Li\,(e^{-|\tau-t|})\,|\,dt$$

ist. Man sieht leicht, daß hier die rechte Seite bei hinreichend kleinem h für beliebiges τ kleiner als ε ausfällt, womit die Behauptung bewiesen ist.

Nach Lebesgque ist dann $\varphi_n(\tau)$ eine in jedem abgeschlossenen endlichen Bereich gleichmäßig konvergente Folge, die gegen eine Grenzfunktion $\Phi(\tau)$ strebt. Weiter ist, wegen der obigen Eigenschaft von $\varphi_n(t)$:

$$\lim_{n\to\infty}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\,\varphi_n(t)\,dt=\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\lim_{n\to\infty}\varphi_n(t)\,dt.$$

Somit ist

$$\lim_{n\to\infty}\varphi_{n+1}(\tau)=\tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\lim_{n\to\infty}\varphi_n(t)\,dt,$$

d. h.

$$\Phi(\tau)=\tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\,\Phi(t)\,dt.$$

Wir behaupten, daß $\Phi(\tau)\equiv 0$ ist. Dies ergibt sich so:

1. Es besteht die leicht beweisbare Formel (siehe einen ausführlichen Beweis in der Arbeit: „Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes"):

$$c\,.\,e^{-\alpha\tau}+e^{-\alpha\tau}\cdot\int_0^\tau Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du=\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{-\alpha t}\,dt$$

für $0<\alpha<1$ mit $c=c(\alpha)=\dfrac{1}{\alpha}\ln(1+\alpha)$.

2. Multiplizieren wir mit $\Phi(\tau)$ und integrieren von 0 bis ∞, so ergibt sich:

$$c\cdot\int_0^\infty\Phi(\tau)\,e^{-\alpha\tau}\,d\tau+\int_0^\infty\Phi(\tau)\,e^{-\alpha\tau}\cdot\int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du$$

$$=\int_0^\infty\Phi(\tau)\,d\tau\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{-\alpha t}\,dt. \qquad (A)$$

Wegen der Bedingung $0\leqq\Phi(\tau)\leqq 1$ existieren sämtliche Integrale. Nun ist:

$$\int_0^\tau Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du=\int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du-\int_0^\infty Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du$$

$$=-\frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha)-\frac{1}{\alpha}\,Li\,(e^{-\tau})+\frac{1}{\alpha}\,Li\,(e^{-(1-\alpha)\tau})$$

für $0<\alpha<1$.

Somit wird:

$$\frac{1}{\alpha}\ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)\cdot\int_0^\infty \Phi(\tau)\,e^{-\alpha\tau}\,d\tau - \int_0^\infty \Phi(\tau)\,e^{-\alpha\tau}\cdot\int_\tau^\infty Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du$$

$$= \int_0^\infty \Phi(\tau)\,d\tau\cdot\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{-\alpha t}\,dt. \qquad (A')$$

3. Ich behaupte nun, daß

$$\int_0^\infty \Phi(\tau)\,d\tau\cdot\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{-\alpha t}\,dt = \int_0^\infty e^{-\alpha t}\,dt\cdot\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,\Phi(\tau)\,d\tau. \qquad (B)$$

Es gilt nämlich der Satz von Hurwitz über die Dirichletsche Formel (Ann. of Math. 9, 183, 1908): Ist $\Phi^*(x, y)$ eine in beiden Veränderlichen x, y stetige positive Funktion und λ, μ, ν Konstanten, für die $0 \leqq \lambda < 1$, $0 \leqq \mu < 1$, $0 \leqq \nu < 1$ ist, so ist

$$\int_a^\infty\int_a^x \frac{\Phi^*(x, y)\,dy\,dx}{(x-y)^\lambda\,(y-a)^\nu} = \int_a^\infty\int_y^\infty \frac{\Phi^*(x, y)\,dx\,dy}{(x-y)^\lambda\,(y-a)^\nu},$$

falls:

1. $\int_a^\infty \frac{\Phi^*(x, y)\,dy}{(x-y)^\lambda\,(y-a)^\nu}$ und $\int_a^\infty \frac{\Phi^*(x, y)\,dx}{(x-y)^\lambda\,(y-a)^\nu}$ konvergieren.
2. Die hintereinander ausgeführten Integrale existieren.
3. $\int_a^\infty \frac{\Phi^*(x, x)}{(x-a)^\lambda}\,dx$ konvergiert.

Aus diesem Satze folgt unsere Behauptung, denn

$$\int_0^\infty L\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{-\alpha t}\,dt$$

bedeutet:

$$\int_0^\tau Li\,(e^{-(\tau-t)})\,e^{-\alpha t}\,dt + \int_\tau^\infty Li\,(e^{-(t-\tau)})\,e^{-\alpha t}\,dt \text{ und } \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,\Phi(t)\,dt$$

$$= \int_0^\tau Li\,(e^{-(\tau-t)})\,\Phi(t)\,dt + \int_\tau^\infty Li\,(e^{-(t-\tau)})\,\Phi(t)\,dt.$$

Setzt man

$$Li\,(e^{-(t-\tau)}) = \frac{f(t, \tau)}{(t-\tau)^\lambda}, \qquad 0 < \lambda < 1,$$

so ist $f(t, \tau)$ im ganzen unendlichen Intervall stetig; und

$$\Phi^*(t, \tau) = \Phi(\tau) \cdot e^{-at} \cdot f(t, \tau); \quad \text{und} \quad \begin{matrix} \nu = 0, \\ a = 0, \end{matrix}$$

so folgt, da

$$\int_0^\infty \frac{\Phi^*(t, t)}{(t-a)^\nu} dt = \int_0^\infty \Phi(t) e^{-at} f(t, t)\, dt \leqq M \int_0^\infty \Phi(t) e^{-at} dt$$

konvergiert [es ist $f(t, \tau) \geqq 0$] und die hintereinander genommenen Integrale konvergieren, wegen der Formel (A) und der Relation, die für $\Phi(\tau)$ besteht:

$$\int_0^\infty e^{-at} dt \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|}) \Phi(\tau) d\tau = 2 \int_0^\infty e^{-at} \Phi(t) dt,$$

weil

$$\Phi(t) = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|}) \Phi(\tau) d\tau$$

ist, daß (B) korrekt ist.

4. Aus (A) und (A') folgt dann:

$$\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) \cdot \int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} d\tau - \int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} \cdot \int_\tau^\infty Li(e^{-u}) e^{\alpha u} du$$

$$= 2 \int_0^\infty e^{-at} \Phi(t) dt$$

und durch Vereinigung entsprechender Integrale:

$$\left[\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) - 2\right] \int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} d\tau = \int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} \cdot \int_\tau^\infty L(e^{-u}) e^{\alpha u} du. \quad \text{(C)}$$

5. Es ist:

$$\lim_{\alpha \to 0} \left[\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) - 2\right] \int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} d\tau = 0.$$

Beweis: Es ist

$$\int_0^\infty \Phi(\tau) e^{-\alpha\tau} d\tau < \int_0^\infty e^{-\alpha\tau} d\tau = \frac{1}{\alpha}$$

und

$$\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right) - 2 = \frac{\alpha^3}{3}(1 + \varepsilon(\alpha)), \quad \varepsilon(\alpha) \to 0,$$

für $\alpha \to 0$. Daraus folgt die Behauptung.

6. Es ist

$$\lim_{\alpha \to 0} \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u}) \lim_{\alpha \to 0} e^{\alpha u}\, du$$

Beweis ist klar.

7. Es ist

$$\lim_{\alpha \to 0} \int_{0}^{\infty} \Phi(\tau)\, e^{-\alpha \tau}\, d\tau \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du$$

$$= \int_{0}^{\infty} \Phi(\tau) \lim_{\alpha \to 0} \left(e^{-\alpha \tau} \cdot \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du\right) d\tau,$$

wegen $0 \leqq \Phi(\tau) \leqq 1$ und der Stetigkeit von $\Phi(\tau)$ und der gleichmäßigen monotonen Konvergenz von

$$e^{-\alpha \tau} \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u} \;\to\; \int_{\tau}^{\infty} Li\,(e^{-u})\, du = e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau}).$$

(Siehe Bromwich, „Infinite series", S. 485.)

8. Aus (A') folgt dann durch Grenzübergang $\alpha \to 0$ gemäß 5., 6., 7.

$$0 = \int_{0}^{\infty} \Phi(\tau) \left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) d\tau.$$

Nun ist aber $\Phi(\tau) \geqq 0 \left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) \geqq 0$, also muß $\Phi(\tau) \equiv 0$ sein, w. z. b. w.

Aus $\Phi(\tau) \equiv 0$ folgt, daß

$$1 = \sum_{\nu=0}^{\infty} \psi_{\nu}(\tau)$$

eine gleichmäßig konvergente Reihe ist für $0 \leqq \tau < \infty$. Nun können wir unseren Satz beweisen:

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2} \int_{0}^{\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\, \varphi(t)\, dt$$

liefert durch Iteration:

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \frac{1}{2^2} \int_{0}^{\infty} L\,(e^{-|t-\tau|}) \left(e^{-t} - t\, L\,(e^{-t})\, dt\right.$$

$$+ \frac{1}{2^3} \int_{0}^{\infty} Li\,(e^{-(t-\tau)})\, dt \int_{0}^{\infty} Li\,(e^{-|x_1 - t|}) \left(e^{-x_1} - x_1\, Li\,(e^{-x_1})\right) dx_1 + \cdots$$

$$+ \frac{1}{2^{n+1}} \int_{0}^{\infty} Li\,(e^{-|t-\tau|})\, dt \int_{0}^{\infty} Li\,(e^{-|x_1 - t|})\, dx_1 \ldots \int_{0}^{\infty} L\,(e^{-|x_{n-1} - x_{n-2}|})$$

$$\left(e^{-x_{n-1}} - x_{n-1}\, Li\,(e^{x_{n-1}})\right) dx_{n-1} + R_{n+1}.$$

$$R_{n+1}(\tau) = \underbrace{\int_0^\infty \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty}_{n\text{-mal}} Li\,(e^{-|t-\tau|})\, Li\,(e^{-|x_1-t|})\, Li\,(e^{-|x_2-x_1|}) \ldots$$

$$Li\,(e^{-|x_{n-1}-x_{n-2}|})\, \varphi(x_{n-1})\, dx_{n-1}\, dx_{n-2} \ldots dx\, dt.$$

Ist nun $|\varphi(\tau)| < M$ für alle $\tau \geqq 0$, so ist

$$|R_{n+1}(\tau)| \leqq M \frac{1}{2^{n+1}} \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|}) \cdots Li\,(e^{-|x_{n-1}-x_n|})$$

$$dx_{n-1}\, dx_{n-2} \ldots dx_1\, dt$$

$$\leqq M \cdot \varphi_{n+1}(\tau),$$

und für $\varphi(\tau)$ erhält man die Darstellung

$$\varphi(\tau) = \psi_1 + \psi_2 + \cdots + \psi_n + R_{n+1}.$$

Da nun für jedes $\varphi(\tau)$, welches der obigen Bedingung genügt, $R_{n+1} \to 0$ strebt, gleichmäßig für jedes τ aus $0 \leqq \tau \leqq \tau_0 < \infty$, und da ferner $\lim_{n\to\infty} \sum_{\nu=1}^{n} \psi(\tau)$ existiert, folgt

$$\varphi(\tau) = \psi_1 + \cdots + \psi_n + \cdots$$

Nun war aber

$$1 = \psi_1 + \cdots + \psi_n + \cdots.$$

Daraus folgt aber, daß die einzige stetige, beschränkte Lösung $\varphi(\tau) = 1$ ist, die wirklich vorhanden ist.

6. Satz. Die einzige stetige beschränkte Lösung von

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\, B(t)\, dt$$

ist $B(\tau) \equiv 0$.

Beweis: Angenommen, $B(\tau)$ sei eine solche Lösung, dann hätte aber

$$\underbrace{\varphi(\tau) - B(\tau)}_{\psi(\tau)} = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|}) \underbrace{\left(\varphi(t) - B(t)\right)}_{\psi(t)} dt$$

mehr als eine Lösung, falls $B(\tau) \not\equiv 0$ wäre, und dies widerspräche (6).

9. In der oben zitierten Abhandlung von Ambarzumian und Kosirev wird nun gezeigt, daß die Funktion $\varphi(\tau) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \psi_\nu(\tau)$ eine Lösung von

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\, \varphi(t)\, dt$$

ist. Nun ist aber zufällig $\varphi(\tau) = 1$ und dann aber wußten wir schon, daß dies eine Lösung ist. Offenbar nehmen wohl Ambarzumian und Kosirev an, daß $0 < \varphi(\tau) \neq 1$ eine andere Lösung ist. Dann aber hätte man doch sehen können, daß

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,B(t)\,dt$$

eine positive Lösung (nämlich $0 < 1 - \psi(\tau)$ hätte, denn es ist

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\,Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,\varphi(t)\,dt,$$

$$1 = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\,Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\,dt,$$

und durch Subtraktion folgt aber sofort die Behauptung.

Ferner ist nicht gefragt, wann eine Vertauschung der Integration in

$$\int_0^\infty B(\tau)\,d\tau \int_0^\infty Li\,(e^{-(\tau-t)})\,\varphi(t)\,dt$$

möglich ist. Der Schluß der oben genannten Arbeit widerspricht aber vollkommen jeglicher Exaktheit.

Berlin-Dahlem, Astronomisches Recheninstitut, August 1927.

Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung.

Von **Udo Wegner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 26. September 1927.)

Die Integralgleichung $B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, Li\,(e^{-|t-\tau|})\, dt$ mit beliebigem λ wird diskutiert und einige weitere Sätze über die Lösungen derselben werden abgeleitet.

In der Arbeit „Die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes“ habe ich einige Sätze über die Existenz bzw. Nichtexistenz von Lösungen unter gewissen Annahmen bewiesen. Im folgenden werde ich die Untersuchung fortsetzen und unter anderer Voraussetzung Existenzsätze der Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, Li\,(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

beweisen.

1. Hilfssatz. Es ist:

$$\frac{d}{d\tau} \cdot \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|}) v(t)\, dt = \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|}) v'(t)\, dt + v(0)\, Li\,(e^{-\tau}),$$

wobei $v(t)$ eine stetig differentiierbare Funktion ist und

$$v(t) = O(e^{+kt}) \qquad 0 < k < 1.$$
$$v'(t) = O(e^{kt}).$$

Hierbei ist O das Landausche Symbol. Ferner soll für $t = 0$

$$v(t) = O\left(\frac{1}{t^\alpha}\right)$$

mit $\alpha < 1$ sein.

Beweis:

$$\int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|}) v(t)\, dt$$

bedeutet

$$\int_0^\tau Li(e^{-(\tau-t)}) v(t)\, dt + \int_\tau^\infty Li(e^{-(t-\tau)}) v(t)\, dt,$$

$$J = \int_0^\tau Li(e^{-(\tau-t)}) v(t) dt$$

kann in der Form

$$\int_0^\tau Li(e^{-(\tau-t)})\, dt \int_0^t v'(x)\, dx + v(0) \int_0^\tau Li\,(e^{-(\tau-t)})\, dt$$

geschrieben werden, denn es ist

$$v(t) = \int_0^t v'(x)\,dx + v(0).$$

Also

$$J = \int_0^\tau L(e^{-(\tau - t)})\,dt \cdot \int_0^t v'(x)\,dx + v(0) \int_0^\tau L(e^{-u})\,du,$$

wenn wir transformieren.

$$\overline{J} = \int_0^\tau \int_0^t v'(x)\, Li\,(e^{-(\tau - t)})\,dx\,dt$$

kann also nach der Dirichletschen Formel geschrieben werden:

$$\int_0^\tau \int_x^\tau v'(x)\, Li\,(e^{-(\tau - t)})\,dt\,dx,$$

da $v'(x)\, Li\,(e^{-(\tau - t)})$ sich in der Form $\dfrac{H(x,t)}{x^\alpha (\tau - t)^{1/2}}$ darstellen läßt, wobei $H(x,t)$ stetig ist. Somit wird:

$$\overline{J} = \int_0^\tau v'(x)\,dx \int_x^\tau L(e^{-(\tau - t)})\,dt,$$

$$= \int_0^\tau v'(x)\,dx \int_x^\tau Li\,(e^{-(u - x)})\,du;$$

durch die Substitution $\tau - t = u - x$ erhalten wir

$$\overline{J} = \int_0^\tau v'(x)\,dx \cdot \int_x^\tau Li\,(e^{-(u - x)})\,du = \int_0^\tau \int_0^u v'(x)\, Li\,(e^{-(u - x)})\,dx\,du,$$

also:

$$\frac{d\overline{J}}{d\tau} = \int_0^\tau v'(x)\, Li\,(e^{-(\tau - x)})\,dx$$

und damit für $0 \leqq a < \tau < \infty$,

$$\frac{dJ}{d\tau} = \int_0^\tau v'(x)\, L(e^{-(\tau - x)})\,dx + v(0)\, Li\,(e^{-\tau}),$$

und diese Integrale existieren sämtlich wegen der obigen Voraussetzungen.

$$\overline{\overline{J}} = \int_\tau^\infty Li\,(e^{-(t - \tau)})\, v(t)\,dt = \int_0^\infty v(\tau + x)\, Li\,(e^{-x})\,dx,$$

$$t - \tau = x.$$

Nun ist aber

$$\int_0^\infty v(\tau + x)\, Li\,(e^{-x})\,dx$$

gleichmäßig konvergent, denn es ist

$$\left|\int_m^\infty v(\tau + x)\, Li(e^{-x})\, dt\right|$$

$$\leqq \left|\int_m^\infty e^{k(\tau+x)} e^{-x}\, dx\right| \leqq \frac{e^{k\tau}}{1-k} e^{-m(1-k)} \leqq \frac{e^{kb}}{1-k} e^{-m(1-k)},$$

falls man τ auf das Intervall $0 \leqq a < \tau \leqq b < \infty$ beschränkt.

Ebenso ist

$$\int_0^\infty v'(\tau + x)\, Li(e^{-x})\, dx$$

gleichmäßig konvergent und $\bar{J}$ sowie

$$\int_0^\infty v'(\tau + x)\, Li(e^{-x})\, dx$$

sind stetige Funktionen von τ. Also ist

$$\frac{d\bar{J}}{d\tau} = \int_0^\infty v'(\tau + x)\, Li(e^{-x})\, dx = \int_\tau^\infty v'(x)\, Li(e^{-(x-\tau)})\, dx.$$

Daher gilt für $0 \leqq a < \tau \leqq b < \infty$ die Darstellung

$$\frac{d}{d\tau}\int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\, v(t)\, dt = \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\, v'(t)\, dt + v(0)\, Li(e^{-\tau}). \qquad \text{(I)}$$

2. Es sei $v(t) = e^{-\alpha t}$, $0 < \alpha < 1$ gesetzt. Dann ist, falls

$$y(\tau) = \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\, e^{-\alpha t}\, dt$$

gesetzt wird,

$$y'(\tau) = -\alpha \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\, e^{-\alpha t} + L(e^{-\tau}).$$

Denn es ist:

$$y'(\tau) + \alpha y.(\tau) = Li(e^{-\tau}),$$

$$y(\tau) = c e^{-\alpha\tau} + g(\tau),$$

$$g(\tau) = e^{-\alpha\tau}\int_0^\tau Li(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du.$$

$$\int_0^\tau Li(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du$$

existiert aber für alle $0 \leqq \tau$ und es ist

$$\int_0^\infty Li(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = -\frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha), \qquad 0 < \alpha < 1.$$

Somit gibt es ein $c = c(\alpha)$, so daß

$$c e^{-\alpha\tau} + e^{-\alpha\tau}\int_0^\tau Li(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = \int_0^\infty Li\,(e^{-|t-\tau|})\, e^{-\alpha t}\, dt.$$

Für $\tau \to 0$ ergibt sich, da sämtliche Integrale gleichmäßig konvergent sind:

$$c = \int_0^\infty Li\,(e^{-t})\, e^{-\alpha t}\, dt,$$

$$= \frac{1}{\alpha}\ln(1+\alpha).$$

3. Satz: Die Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, L\,(e^{-|t-\tau|})\, dt \tag{II}$$

hat keine positive Lösung, falls $\lambda > 1$ ist und man sich auf stetige Lösungen beschränkt, für die $B(\tau) = 0(e^{k\tau})$ ist, wobei $0 \leqq k < \alpha < +1$ wird und α der Gleichung

$$e^{\frac{\alpha}{\lambda}} = 1 + \alpha$$

genügt. Für λ existiert eine obere Schranke:

$$\lambda < \frac{1}{\ln 2}.$$

Beweis: Aus 2. folgt, daß wegen der Voraussetzung über $B(\tau)$

$$c\int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\alpha\tau}\, d\tau + \int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\tau\cdot\alpha}\int_0^\tau Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\,.\, du \tag{III}$$

$$= \int_0^\infty B(\tau)\, d\tau \int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau-t|})\, e^{-\alpha t}\, dt$$

eine konvergente Darstellung ist, weil

$$\int_0^\tau Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = \int_0^\infty Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du$$

$$-\int_\tau^\infty Li(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = -\frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha) - \frac{1}{\alpha}\,Li\,(e^{-\tau})$$

$$+\frac{1}{\alpha}\,Li\,(e^{-(1-\alpha)\tau})$$

ist (s. Nielsen, Integrallogarithmus).

Also, da wegen der Voraussetzung (s. 1. Hilfssatz) von $B(\tau)$

$$J' = \int_0^\infty B(\tau)\, d\tau \,.\, \int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau - t|})\, e^{-\alpha t}\, dt$$

und unter der obigen Voraussetzung für α die Vertauschung der Integrationsfolge erlaubt ist nach dem Hurwitzschen Satz, folgt

$$J' = \int_0^\infty e^{-\alpha t} \int_0^\infty Li\,(e^{-|\tau - t|})\, B(\tau)\, d\tau = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty B(t)\, e^{-\alpha t}\, dt.$$

Dadurch nimmt (III) die Gestalt

$$\left(c - \frac{1}{\lambda}\right) \int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\alpha\tau}\, dt + \int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\alpha\tau} \int_0^\tau L\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = 0$$

an. Nun sei α so bestimmt, daß

$$c = \frac{1}{\alpha} \ln (1 + \alpha) = \frac{1}{\lambda},$$

d. h.

$$1 + \alpha = e^{\frac{\alpha}{\lambda}}$$

wird. Diese Gleichung hat stets eine Lösung in $0 < \alpha < 1$, falls λ der Bedingung $1 < \lambda < \frac{1}{\ln 2}$ genügt. Es müßte demnach

$$\int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\alpha\tau} \int_0^\tau Li\,(e^{-u})\, e^{\alpha u}\, du = 0$$

sein, was für $B(\tau) > 0$ unmöglich ist (z. B. für $\lambda = 1{,}2$ ergibt sich $k < 0{,}8$).

4. Satz. Existiert $\int_0^\infty B(\tau)\, d\tau$, so hat die Integralgleichung

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty B(t)\, Li\,(e^{-|t - \tau|})\, dt$$

keine positive Lösung, falls man sich auf stetige positive Lösungen beschränkt.

Beweis: Die Integralgleichung

$$C(\tau) = \tfrac{1}{2}\left(e^{-\tau} - \tau\, Li\,(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Li\,(e^{-|t - \tau|})\, C(t)\, dt$$

hat die Lösung $C(\tau) \equiv 1$ [1].

[1] U. Wegner, Die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes, ZS. f. Phys. **45**, 808, 1927.

Wir multiplizieren mit $B(\tau)$ und nehmen an, $B(\tau)$ wäre eine positive Lösung von

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

mit der obigen Voraussetzung über $B(\tau)$, nämlich, daß $\int_0^\infty B(\tau)\, dt$ existierte,

$$C(\tau)\,.\,B(\tau) = \tfrac{1}{2}B(\tau)\left(e^{-\tau} - \tau\, Li(e^{-\tau})\right) + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(\tau)\, L(e^{-(t-\tau)}) \times C(t)\, dt.$$

Da $C(t) = 1$ war, ergibt sich durch Integration von Null bis Unendlich

$$\int_0^\infty B(\tau)\, dt = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty B(\tau)\left(e^{-\tau} - \tau\, Li(e^{-\tau})\right) d\tau$$

$$+ \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, C(t)\, dt\, d\tau.$$

Nun ist:

$$J = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, C(t)\, dt\, d\tau = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt\, d\tau,$$

$$= \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\tau B(\tau)\, Li(e^{-(\tau-t)})\, dt\, d\tau + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_\tau^\infty B(\tau)\, Li(e^{-(t-\tau)})\, dt\, d\tau,$$

und beide Integrale existieren, wie man sofort durch Transformation sieht. Auf die beiden Integrale darf ich dann die verallgemeinerte Dirichletsche Formel anwenden, da

$$\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt \quad \text{und} \quad \int_\tau^\infty B(t)\, dt \qquad 0 \leqq \tau \leqq \infty$$

existieren sollen (s. de la Vallée Paussin, t. II, S. 90 u. f.). Demnach wird

$$J = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_t^\infty B(\tau)\, Li(e^{-(\tau-t)})\, d\tau\, dt + \tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^t B(\tau)\, Li(e^{-(t-\tau)})\, d\tau\, dt,$$

d. h.

$$J = {}^1/_2\int_0^\infty dt\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, d\tau = \int_0^\infty B(t)\, dt.$$

Also müßte

$$\int_0^\infty B(\tau)\left(e^{-\tau} - \tau\, Li(e^{-\tau})\right) d\tau = 0$$

sein, was aber wegen $B(\tau) > 0$ und $e^{-\tau} - \tau\, Li(e^{-\tau}) \geqq 0$ in $0 \leqq \tau$ unmöglich ist.

5. Satz: Beschränkt man sich auf Lösungen der Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt,$$

die den folgenden Bedingungen genügen:

1. $B(\tau) > 0$,
2. $B(\tau)$ stetig und stetig differentiierbar in $0 < \tau < \infty$,
3. $\int_0^\infty |B'(\tau)|\, d\tau$ existiere,
4. $B'(\tau) = O(e^{k\tau})$, wo $0 \leqq k \leqq k_0 < {}^1/_2$ ist,
5. im Nullpunkt soll $B'(\tau)$ höchstens $= O\left(\frac{1}{\tau^\alpha}\right)$ mit $0 \leqq \alpha < 1$ sein,

so besitzt die obige Integralgleichung für keinen Wert λ eine Lösung.

Beweis. Nach 1. ist:

$$B'(\tau) = \lambda \int_0^\infty B'(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt + B(0)\, Li(e^{-\tau}),$$

nach Voraussetzung 1. ist $B(0) \neq 0$. Durch Multiplikation von $B(\tau)$ und Integration von 0 bis Unendlich erhält man formal:

$$\int_0^\infty B'(\tau).B(\tau)\, d\tau = \lambda \int_0^\infty \int_0^\infty B'(t)\, Li(e^{-|t-\tau|}) B(\tau)\, dt\, d\tau + B(0) \int_0^\infty Li(e^{-\tau})\, B(\tau)\, dt,$$

nach Voraussetzung: 2., 3., 4. und 5. existieren sämtliche Integrale und auf

$$\int_0^\infty \int_0^\infty B'(t)\, Li(e^{-|t-\tau|}) B(\tau)\, dt\, d\tau$$

darf wiederum die verallgemeinerte Dirichletsche Formel angewandt werden, so daß

$$\int_0^\infty \int_0^\infty B'(t)\, Li(e^{-(t-\tau)})\, B(\tau)\, dt\, d\tau = \int_0^\infty \int_0^\infty B'(t).\, Li(e^{-|t-\tau|}).\, B(\tau)\, d\tau\, dt$$

wird. Also:

$$= \int_0^\infty B'(t)\, B(t)\, dt,$$

da $B(\tau)$ Lösung von

$$B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt$$

sein sollte. Demnach müßte wieder

$$\int_0^\infty B(\tau)\, Li(e^{-\tau})\, d\tau = 0$$

sein, was unmöglich ist, da $B(\tau)$ und $Li(e^{-\tau}) \geqq 0$ sind.

6. $$\int_x^\infty e^{-\alpha t} Li(e^{-t})\, dt = \frac{e^{-\alpha x} Li(e^{-x})}{\alpha} - \frac{Li(e^{-\alpha x - x})}{\alpha}$$

für $\alpha > 0$ (s. Nielsen, Integrallogarithmus, S. 48).

Hieraus folgt:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha t} L(e^{-t})\, dt = \frac{1}{\alpha} \ln(1+\alpha)$$

für $\alpha > 0$ (s. Nielsen, a. a. O. S. 48).

Ebenso ist:

$$\int_x^\infty e^{\alpha t} Li(e^{-t})\, dt = \frac{e^{\alpha x} Li(e^{-x})}{\alpha} - \frac{Li(e^{+\alpha x - x})}{\alpha}$$

für $0 < \alpha < 1$ und

$$\int_0^\infty e^{\alpha t} Li(e^{-t})\, dt = -\frac{1}{\alpha} \ln(1-\alpha)$$

$0 < \alpha < 1$ (s. Nielsen, a. a. O. S. 48).

7. Für den Integrallogarithmus gilt folgende positive Darstellung:

$$Li(e^{-x}) = -C - \ln x + e^{-x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda(n)}{n!} x^n,$$

wobei

$$\lambda(n) = \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n} > 0$$

gesetzt ist und C die Mascheronische Konstante bedeutet.

$$C = \lim_{n \to \infty} \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n} - \ln n \right).$$

8. $B(\tau)$ sei eine Lösung von

$$B(\tau) = \lambda \int_0^\infty B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|})\, dt, \tag{I}$$

die stetig ist und der Bedingung $B(\tau) = O(e^{+k\tau})$ genügt, wobei $0 < k < \alpha < 1$ ist.

Nach 2. ist nun

$$C.B(\tau)e^{-\alpha\tau} + B(\tau)e^{-\alpha\tau}.\int_0^\tau Li(e^{-u})e^{\alpha u}du$$

$$= \int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})e^{-\alpha t}dt\,.B(\tau).$$

Integrieren wir von Null bis Unendlich und beachten die Voraussetzungen über $B(\tau)$, so ist für α aus dem Intervall $k < \alpha < 1$:

$$c.\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau + \int_0^\infty B(\tau)\,e^{-\alpha\tau}.\int_0^\tau L(e^{-\mu})e^{\alpha\mu}d\mu$$

$$= \int_0^\infty.\int_0^\infty L(e^{-|t-\tau|})e^{-\alpha t}B(\tau)\,dt\,d\tau.$$

Sämtliche Integrale sind konvergent und auf das letzte Integral können wir den Vertauschungssatz anwenden; dies ergibt:

$$\left(c-\frac{1}{\lambda}\right)\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau + \int_0^\infty B(\tau)\,e^{-\alpha\tau}.\int_0^\tau L(e^{-u})e^{\alpha u}du = 0.$$

Für $\alpha < 1$ ist aber:

$$\int_0^\tau L(e^{-\mu})e^{\alpha u}du = \int_0^\infty - \int_\tau^\infty = -\frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha) - \int_\tau^\infty L(e^{-u})e^{\alpha u}du$$

$$= -\frac{1}{\alpha}\ln(1-\alpha) + \frac{e^{\alpha\tau}L(e^{-\tau})}{\alpha} - \frac{L(e^{-(1-\alpha)\tau})}{\alpha}$$

nach 6. Also:

$$\left(-\frac{1}{\lambda}+c\right)\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau = \frac{1}{\alpha}h(1-\alpha).\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau \qquad \text{(II)}$$

$$-\frac{1}{\alpha}\int_0^\infty B(\tau)Li(e^{-\tau})d\tau + \frac{1}{\alpha}\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}Li(e^{-(1-\alpha)\tau})d\tau.$$

Untersuchen wir das letzte Integral weiter:

$$\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}Li(e^{-(1-\alpha)\tau})d\tau.$$

Nach 7. ist:

$$L(e^{-(1-\alpha)\tau}) = -C - \ln\tau - \ln(1-\alpha)$$

$$+ e^{-\tau(1-\alpha)}\sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda(n)}{n!}\tau^n(1-\alpha)^n \qquad k < \alpha < 1.$$

Also:

$$\int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau} L(e^{-(1-\alpha)\tau})\, d\tau$$

$$= -C \cdot \int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau} d\tau - \ln(1-\alpha) \int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau}\, d\tau$$

$$- \int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau} \ln\tau\, d\tau + \int_0^\infty B(\tau) e^{-\tau} \cdot \sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda(n)}{n!} \tau^n (1-\alpha)^n.$$

Aus (II) ergibt sich dann:

$$\left(-\frac{1}{\lambda} + c + \frac{C}{\alpha}\right) \int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau}\, d\tau \tag{III}$$

$$+ \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty B(\tau) L(e^{-\tau})\, d\tau + \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty B(\tau) e^{-\alpha\tau} \ln\tau\, d\tau$$

$$= \frac{1}{\alpha}(1-\alpha) \cdot \int_0^\infty B(\tau) e^{-\tau} \cdot \sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda(n)}{n!} \tau^n (1-\alpha)^{n-1};$$

da $k < \alpha < 1$ vorausgesetzt war, sind sämtliche Integrale für $k < \alpha < 1$ gleichmäßig konvergent. Ich darf $\alpha \to 1$ konvergieren lassen und wegen der gleichmäßigen Konvergenz und Positivität den Grenzübergang im Innern der Integrale ausführen, weil nach

$$\left| \sum_{n=1}^\infty \frac{\lambda(n)}{n!} \tau^n (1-\alpha)^n \right| < \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(n-1)} \left(\tau(1-\alpha)\right)^n = \tau e^{\tau - \alpha\tau} \quad k < \alpha < 1$$

ist. Dies ergibt dann:

$$\left(-\frac{1}{\lambda} + c(1) + C\right) \int_0^\infty B(\tau) e^{-\tau} d\tau + \int_0^\infty B(\tau) L(e^{-\tau})\, d\tau$$

$$+ \int_0^\infty B(\tau) e^{-\tau} \ln\tau\, d\tau = 0.$$

Es ist aber

$$c(1) = \ln 2,$$

somit also

$$\int_0^\infty B(\tau) e^{-\tau} \left[-\frac{1}{\lambda} + \ln 2 + C + \ln\tau + e^{\tau} L(e^{-\tau})\right] = 0.$$

Differentiiert man (III) formal im Innern der Integrale nach α, nachdem man vorher mit α multipliziert hat, so folgt:

$$\frac{d}{d\alpha}\left(C+c-\frac{1}{\lambda}\right)\cdot\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}\,d\tau-\left(C+c-\frac{1}{\lambda}\right)\cdot\int_0^\infty B(\tau)\tau e^{-\alpha\tau}\,d\tau$$

$$-\int_0^\infty B(t)e^{-\alpha\tau}\cdot\tau\ln\tau\,d\tau=-\int_0^\infty B(\tau)e^{-\tau}\sum_{n=1}^\infty\frac{\lambda(n)\cdot\tau^n(1-\alpha)^{n-1}}{(n-1)!}$$

$$0!=1.$$

Durch nachträgliche Überlegung über die gleichmäßige Konvergenz kann man die Richtigkeit der Formel, sowie die durch inneren Grenzübergang von $\alpha\to 1$ entstandene Formel bestätigen.

Ebenso ergibt durch n malige Differentiation und durch den Grenzübergang $\alpha\to 1$, der wiederum erlaubt ist:

$$\int_0^\infty B(\tau)e^{-\tau}\cdot\Big[\sum_{\nu=0}^n\binom{n}{\nu}\Big[\ln(1+\alpha)-\frac{\alpha}{\lambda}+C\Big]_{\alpha=1}^{(\nu)}\cdot(-1)^{n-\nu}\cdot\tau^{n-\nu}$$

$$+(-1)^n(\tau^n)\ln\tau-\lambda(n)\cdot\tau^n\Big]d\tau=0,$$

für $n\geqq 1$; für $n=0$:

$$\int_0^\infty B(\tau)e^{-\tau}\left[\left(\ln(1+\alpha)-\frac{\alpha}{\lambda}+C\right)_{\alpha=1}+\ln\tau+e^\tau L(e^{-\tau})\right]d\tau=0.$$

Es folgt durch Division von $n!\,(-1)^n$:

$$\int_0^\infty B(\tau)e^{-\tau}\cdot f_n(\tau)\,d\tau=0,\qquad\text{wobei } n\geqq 1,$$

$$f_n(\tau)=\sum_{\nu=0}^n\frac{\left(\ln(1+\alpha)\right)_{\alpha=1}^{(\nu)}(-1)^\nu\tau^{n-\nu}}{\nu!\,(n-\nu)!}+C\cdot\frac{\tau^n}{n!}+\frac{\tau^n\ln\tau}{n!}$$

$$-\frac{\lambda(n)}{n!}\tau^n-\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\tau^n}{n!}+\frac{1}{\lambda}\frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!}\qquad n\geqq 1.$$

$$f_0(\tau)=\left(\ln(1+\alpha)-\frac{\alpha}{\lambda}+C\right)_{\alpha=1}+\ln\tau,$$

dann ist:

$$\int_0^\infty B(\tau)e^{-\tau}\left[f_0(\tau)+e^\tau L(e^{-\tau})\right]d\tau=0.$$

Die Funktionen $f_n(\tau)$ besitzen nun eine Reihe merkwürdiger Eigenschaften:

1. $$f_n'(\tau) = f_{n-1}(\tau).$$

Beweis:

$$f_n'(\tau) = \sum_{\nu=0}^{n-1} \frac{(\ln(1+\alpha))_{\alpha=1}^{(\nu)}}{\nu!} \frac{(-1)^\nu \tau^{n-1-\nu}}{(n-1-\nu)!} + \frac{C \cdot \tau^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{\tau^{n-1} \ln \tau}{(n-1)!}$$

$$+ \frac{\tau^{n-1}}{n!} - \frac{\lambda(n)}{(n-1)!}\tau^{n-1} - \frac{1}{\lambda}\frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{1}{\lambda}\frac{\tau^{n-2}}{(n-2)!}, \qquad n \geqq 2,$$

nun ist $\lambda(n) = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{n}$. Also

$$\frac{\tau^{n-1}}{n!} - \frac{\lambda(n)}{(n-1)!}\tau^{n-1} = \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!}\left(\frac{1}{n} - \lambda(n)\right) = -\frac{\lambda(n-1) \cdot \tau^{n-1}}{(n \cdot 1)!},$$

und daraus erhellt die Richtigkeit der obigen Formel; für $n = 1$ folgt:

$$f_1'(\tau) = \frac{d}{d\tau}\left[\left(\ln 2 - \frac{1}{\lambda} + C\right)\tau - \frac{1}{2} + \frac{1}{\lambda} + \tau \ln \tau - \tau\right]$$

$$= \ln 2 - \frac{1}{\lambda} + C + \ln \tau = f_0(\tau),$$

$$f_0'(\tau) = \frac{1}{\tau}.$$

2. Man erkennt sofort, daß für jedes endliche x und τ

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n f_n(\tau) = H(x, \tau)$$

gleichmäßig konvergent ist in den einzelnen Variabeln. $H(x, \tau)$ kann aber leicht berechnet werden. Wir können $f_n(\tau)$ noch etwas anders schreiben:

$$f_n(\tau) = \frac{\tau^n}{n!}\left(C + \ln \tau - \lambda(n) + \ln 2 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

$$+ \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} - \frac{1}{2}\sum_{n=0}^{n-1} \frac{\tau^{(n-1)-\mu}}{(n-1-\mu)!} \frac{1}{(\mu+1) \cdot 2^\mu} \qquad n \geqq 1.$$

Aus 7. ergibt sich, daß

$$-e^{x\tau} L(e^{-x\tau}) = C e^{x\tau} + \ln(\tau \cdot x) e^{x\tau} - \sum \frac{\lambda(n)}{n!}(x \cdot \tau)^n$$

ist. Beachten wir diese Formel, so ergibt sich, wie man leicht nachrechnet:

$$H(x,\tau) = C\,.\,e^{x\tau} + \ln(\tau\,.\,x)\,e^{x\tau} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda(n)}{n!}(x\tau)^n + \left(\ln 2 - \frac{1}{\lambda}\right)e^{x\tau} + \frac{1}{\lambda}\,x\,e^{x\tau} + e^{x\tau}\ln\left(1-\frac{x}{2}\right) - \ln x\,.\,e^{x\tau},$$

$$H(x,\tau) = -\,e^{x\tau}\,L(e^{-x\tau}) + \left(\ln 2 - \frac{1}{\lambda}\right)e^{x\tau} + \frac{1}{\lambda}\,x\,e^{x\tau} + e^{x\tau}\ln\left(1-\frac{x}{2}\right) - \ln x\,.\,e^{x\tau};$$

$$= e^{x\tau}\,.\,g(x) - e^{x\tau}\,Li\,(e^{-x\tau}).$$

Diese Formel bestätigt man übrigens leicht folgendermaßen:

$$H(x,\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n\,.\,f_n(\tau), \qquad x > 0,$$

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n f_n'(\tau) = \frac{1}{\tau} + x\sum_{n=0}^{\infty} x^n f_n(\tau),$$

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau} + x\,.\,H(x,\tau),$$

nach τ integriert, ergibt dies:

$$H(x,\tau) = C(x)\,.\,e^{x\tau} - e^{x\tau}\,L(e^{-x\tau}),$$

$C(x)$ bestimmt man durch Grenzübergang $\tau \to 0$. Für $x = 1$ ergibt sich die Darstellung

$$-\,e^{\tau}\,L(e^{-\tau}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(\tau).$$

Durch Differentiation nach x entsteht rein formal

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -\,\tau\,e^{x\tau}\,Li\,(e^{-x\tau}) + 1 + \tau\left(\ln 2 - \frac{1}{\lambda}\right)e^{x\tau} + \frac{1}{\lambda}\,e^{x\tau} + \frac{1}{\lambda}\,x\tau\,e^{x\tau} + \tau\,e^{x\tau}\ln\left(1-\frac{x}{2}\right) - \frac{e^{x\tau}}{2\left(1-\frac{x}{2}\right)} - \frac{1}{x}\,e^{x\tau} - \ln x\,.\,\tau\,.\,e^{x\tau},$$

und für $x \to 1$

$$\left.\frac{\partial H}{\partial x}\right|_{x=1} = -\,\tau\,e^{\tau}\,L(e^{-\tau}) + \frac{1}{\lambda}\,e^{\tau} - 2\,\tau^{\tau} + 1.$$

Demnach wird

$$\left.\frac{\partial H}{\partial x}\right|_{x=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n f_n(\tau).$$

Speziell für $\lambda = \frac{1}{2}$ folgt die Darstellung

$$e^{-\tau} - \tau Li(e^{-\tau}) = \sum_{n=1}^{\infty} n . e^{-\tau} f_n(\tau), \qquad \text{(IV)}$$

die in jedem endlichen Teilintervall aus $0 < \tau \leqq \infty$, das abgeschlossen ist, gleichmäßig konvergiert.

Existiert also eine nicht beschränkte Lösung $B(\tau)$, die der Gleichung $B(\tau) = 0(e^{k\tau})$ $0 < k < 1$ und

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^{\infty} B(t)\, Li(e^{-|t-\tau|}\, dt$$

genügt, so müssen die Relationen

$$\int_0^{\infty} B(\tau)\, e^{-\tau} f_n(\tau)\, d\tau = 0$$

erfüllt sein, die gewisse Schlüsse auf $B(\tau)$ zulassen.

10. Die Funktionen $f_n(\tau)\, e^{-\tau}$ eignen sich übrigens sehr gut für die Darstellung von Funktionen, die bei $\tau = 0$ stetig oder eine Unstetigkeit wie $\ln \tau$ besitzen und im Unendlichen beschränkt sind. $f_n(\tau)$ hängt, abgesehen von einem logarithmischen Bestandteil, eng mit den Laguerreschen Polynomen zusammen. Auf ähnliche Funktionen, die jetzt Polynome werden, wird man geführt bei dem folgenden Problem. Es sei

$$y(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L(e^{-|t-\tau|})\, v(t)\, dt,$$

man zeigt leicht, daß für $v(t) = 0\,(e^{K\cdot|t|})$, $K < 1$

$$y'(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} Li(e^{-|t-\tau|})\, v'(t)\, dt$$

ist. Setzen wir sukzessive $v(t) = 1, t, t^2, \ldots$, ergibt sich:

$$1 = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L(e^{-|t-\tau|}) . 1\, dt,$$

$$\tau = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} Li(e^{-|t-\tau|}) . t\, dt,$$

$$\tau^2 + c_1 = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L(e^{-|t-\tau|})\, t^2\, dt,$$

$$\tau^3 + c_1\tau + c_2 = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} Li(e^{-|t-\tau|})\, t^3\, dt.$$

Im allgemeinen:

$$\tau^n + P_{n-2}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\,t^n\,dt.$$

Diese Polynome $P_{n-2}(\tau)$ besitzen nun die Eigenschaft:

1. $$\tfrac{n}{2}(n+1)\,P_{n-2}(\tau) = P'_{n-1}.$$

Beweis:

$$\tau^{n+1} + P_{n-1}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\,t^{n+1}\,dt,$$

$$(n+1)\,\tau^n + P'_{n-1}(\tau) = \tfrac{1}{2}\cdot(n+1)\cdot\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-(t-\tau)})\,t^n\,dt$$

$$= (n+1)\,\tau^n + (n+1)\,P_{n-2}(\tau).$$

2. Wir können leicht die erzeugende Funktion von $P_n(t)$ angeben: Es ist

$$\left(\frac{1}{2\alpha}\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha} - 1\right)e^{\alpha t} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{P_{n-2}(t)\cdot\alpha^n}{n!},$$

$$P_{-2} = P_{-1} = 0, \qquad 0 < \alpha \leqq \tfrac{1}{2}.$$

Beweis:

$$y(\tau) \text{ sei } = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{\alpha t}\,dt$$

gesetzt, dann ist

$$y'(\tau) = \frac{\alpha}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,i\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{\alpha t}\,dt \quad \text{für} \quad 0 < \alpha \leqq \tfrac{1}{2},$$

$$y'(\tau) - \alpha\,y(\tau) = 0,$$

$$y(\tau) = c\,.\,e^{\alpha\tau},$$

$$c\,.\,e^{\alpha\tau} = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{\alpha t}\,dt$$

und für $\tau = 0$

$$c = \frac{1}{2\alpha}\ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right).$$

Nun ist

$$\frac{(\alpha\tau)^n}{n!} + \frac{\alpha^n P_{n-2}(\tau)}{n!} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,i\,(e^{-|t-\tau|})\,\frac{(\alpha t)^n}{n!}\,dt,$$

und durch Summation:

$$e^{\alpha\tau} + \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n!}P_{n-2}(\tau) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L\,(e^{-|t-\tau|})\,e^{\alpha t}\,dt = \frac{1}{2\alpha}\ln\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)e^{\alpha\tau},$$

was zu beweisen war.

Wir können auch $P_{n-2}(\tau)$ sofort ausrechnen:

$$\tau^n + P_{n-2}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} Li(e^{-|t-\tau|})\, t^n dt$$

$$= \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{\tau} Li(e^{-|t-\tau|})\, t^n dt + \tfrac{1}{2}\int_{\tau}^{\infty} Li(e^{-|t-\tau|})\, t^n dt$$

$$= \tfrac{1}{2}\int_{0}^{\infty} Li(e^{-x})(\tau - x)^n dx + \tfrac{1}{2}\int_{0}^{\infty} Li(e^{-x})(\tau + x)^n dx \qquad \text{(X)}$$

$$\tau^n + P_{n-2}(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{0}^{\infty} Li(e^{-x})\,[(\tau - x)^n + (\tau + x)^n]\, dx$$

$$= \sum_{\nu=0}^{2\left[\frac{n}{2}\right]} \binom{n}{2\nu} \tau^{n-2\nu} \cdot \int_{0}^{\infty} x^{2\nu} Li(e^{-x})\, dx.$$

Es ist:

$$\int_{0}^{\infty} x^{2\nu} Li(e^{-x})\, dx = \frac{\Gamma(2\nu+1)}{2\nu+1},$$

wie sich durch partielle Integration ergibt. Also:

$$P_{n-2}(\tau) = \sum_{\nu=1}^{2\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{n!\,\tau^{n-2\nu}}{(n-2\nu)!\,(2\nu+1)}.$$

Aus Formel (A) erkennt man, daß

$$P_{n-2}(0) = 0 \quad \text{für} \quad n = 2\varkappa + 1,$$
$$P_{n-2}(0) > 0 \quad \text{für} \quad n = 2\varkappa,$$

und aus 1. ergibt sich dann, wenn c_1 der Koeffizient in $P_{n-2}(\tau)$ ist von τ^1, daß

$$c_{2\lambda+1} = 0,$$

$$c_{2\lambda} = \int_{0}^{\infty} L(e^{-x})\, x^{2\lambda+2} dx \quad \text{ist.}$$

Die nächste wichtige Frage, die für ein solches Polynomensystem zu beantworten wäre, ist die, ob es eine Belegungsfunktion $f(\tau)$ gibt, so daß in $(-\infty, +\infty)$ die $P_n(\tau)$ in ein zu $f(\tau)$ orthogonales System gebracht werden können. Zu diesem Zwecke müßte es eine integrierbare Funktion $f(\tau)$ geben, so daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot P_n(\tau)\, d\tau = 0$$

wird für $n > 1$. Wir werden später zeigen, daß es keine derartige Belegungsfunktion gibt, falls $f(\tau)$ als nach Hermiteschen Polynomen entwickelbar vorausgesetzt wird.

Trotzdem eignen sich die Polynome gut für die Darstellung von Funktionen. Sie besitzen in algebraischer Hinsicht größtes Interesse, wie ich in einer mathematischen Arbeit zeigen werde. Es wird dann auch bewiesen werden, daß

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} L(e^{-|t-\tau|})\, B(t)\, dt$$

in der Tat nur die beiden von Null verschiedenen Lösungen $B(t) = 1$, $B(\tau) = \tau$ besitzen, falls man sich auf Lösungen der Form $B(\tau) = O(e^{\varkappa|\tau|})$ beschränkt, ein Ergebnis, daß Kosirev und Ambarzumian unbewiesen in ihrer ganz unkorrekten Arbeit in den Astronomischen Nachrichten, Bd. 229 ausgesprochen haben.

Die Orthogonalitätsbedingungen kann man z. B. benutzen, um nach der Milneschen Anzahl $B(\tau) \sim a + 2b\tau$ das Verhältnis $a/2b$ zu berechnen. Es wird nur

$$\int_0^\infty (a + 2b\tau)\, e^{-\tau}[\ln 2 - 2 + C + \ln\tau + e^{\tau} Li(e^{-\tau})]\, d\tau = 0,$$

$$a(\ln 2 - 2 + C) + a\int_0^\infty \ln\tau\, e^{-\tau} d\tau + a + 2b(\ln 2 - 2 + C)\cdot\int_0^\infty \tau e^{-\tau} d\tau$$

$$+ 2b\cdot\int_0^\infty \tau \ln\tau\, e^{-\tau} d\tau + 2b\cdot\int_0^\infty \tau Li(e^{-\tau})\, d\tau = 0$$

oder

$$a(\ln 2 - 2) + a + 2b(\ln 2 - 2) + 2b + b = 0,$$

$$\frac{a}{2b} \approx \frac{19}{31} \sim 0{,}6.$$

Milne gibt das Verhältnis a/b durch die beiden Größen 1,1 ... und 1,3 ... an, so daß unser Wert zwischen diesen Werten liegt, also gut hineinpaßt.

12. Satz. Die Integralgleichung

$$B(\tau) = \lambda\int_0^\infty Li(e^{-|t-\tau|})\, B(t)\, dt$$

besitzt keine positive stetige Lösung, falls man sich auf Lösungen beschränkt, für die

$$B(\tau) = O(e^{k\tau})$$

mit der Beziehung:

$$0 \leqq k < \alpha_0 < 1,$$

wobei α aus der Gleichung $\frac{1}{\alpha_0}\ln\frac{1+\alpha_0}{1-\alpha_0} = \frac{1}{\lambda}$ ermittelt wird. Speziell besitzt die obige Integralgleichung keine positive beschränkte Lösung, falls $0 \leqq \lambda < \frac{1}{2}$ wird.

Beweis: Aus 3. folgt:

$$\left(\frac{1}{\alpha}\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha}-\frac{1}{\lambda}\right)\cdot\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau-\int_0^\infty B(\tau)e^{-\alpha\tau}\cdot\int_0^\infty Li(e^{-u})e^{\alpha u}du=0.$$

Nun besitzt die Gleichung

$$\frac{1}{\alpha}\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha}-\frac{1}{\lambda}=0$$

für $\lambda<\frac{1}{2}$ stets eine und nur eine Lösung α_0 in α, für die

$$0<\alpha<1$$

ist, wie aus

$$\frac{1+\alpha}{1-\alpha}=e^{\alpha/\lambda}$$

sofort folgt. α_0 sei so bestimmt als Lösung; dann muß

$$\int_0^\infty B(\tau)\,e^{-\alpha\tau}\cdot\int_\tau^\infty Li\,(e^{-u})\,e^{\alpha u}\,du=0$$

sein, was für $B(\tau)>0$ unmöglich ist. Sämtliche Integrale existieren, wegen der Voraussetzung über α, k, $B(\tau)$ und α_0. Für $k=0$ folgt sofort der Zusatz.

Berlin-Dahlem, Astronomisches Recheninstitut.

Helligkeitsverteilung in einem Felde von selbstleuchtenden Linien in einer Ebene.

Von **E. J. Perepelkin** in Pulkowo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1927.)

Es ist eine ebene Linienschar mit vielen unabhängigen Parametern gegeben. Je nach der Struktur der Funktion ist die Dichtigkeit der Linienverteilung in verschiedenen Gebieten der Ebene verschieden. In der Voraussetzung, daß jede Linie ihr eigenes Licht ausstrahlt, gewinnt der Verfasser ein Bild der Helligkeitsverteilung in der Ebene. Die Theorie wird zur Lösung der Frage der Helligkeitsverteilung im extrafokalen Sternbilde, das mit Hilfe eines Objektivs mit bedeutender chromatischer und sphärischer Aberration erhalten ist, angewendet.

Es sei eine ebene Linienschar gegeben, die im rechtwinkligen Koordinatensystem durch folgende Relation dargestellt ist:

$$\psi(x, y, p) = 0, \tag{1}$$

wo p einen gewissen Parameter bezeichnet. Wir nehmen ferner an, daß jede Linie der Schar (1) eigenes Licht ausstrahlt; dann besitzt das Element ds eine Helligkeit di_0, d. h.

$$di_0 = \varrho(x, y, p)\, ds, \tag{2}$$

wo $\varrho(x, y, p)$ die Intensität der Strahlung der Linie ist, abhängig von der Lage x, y des Elements ds auf der Linie und von dem Parameter p.

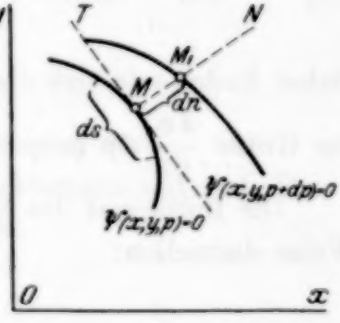


Fig. 1.

Wir geben dem Parameter p einen neuen Wert $p + \Delta p$ und berechnen die kürzeste Entfernung Δn der neuen Linie

$$\psi(x, y, p + \Delta p) = 0 \tag{1'}$$

von der früheren im Punkte M mit den Koordinaten x, y (Fig. 1).

Konstruieren wir jetzt die Tangente T der Linie (1) im Punkte $M(x, y)$ und bezeichnen wir die veränderliche Koordinate der Tangente durch X, Y, so finden wir

$$(X - x)\frac{\partial \psi}{\partial x} + (Y - y)\frac{\partial \psi}{\partial y} = 0. \tag{3}$$

Die gesuchte Entfernung Δn erscheint als die Länge des Abschnitts der Normalen N, die aus dem Punkte $M_1(x + \Delta x, y + \Delta y)$ der Linie (1')

auf die Linie (1) gefällt ist; mit anderen Worten, Δn ist die Entfernung des Punktes M_1 von der Tangente T.

Wir haben

$$\Delta n = \frac{\Delta x \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} + \Delta y \frac{\partial \psi}{\partial y}}{\pm \sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}};$$

da aber

$$\frac{\partial \psi}{\partial p} = \frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial p} + \frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial p},$$

so bekommen wir beim Übergang zur Grenze $\Delta p \to 0$:

$$dn = \frac{\pm \frac{\partial \psi}{\partial p} dp}{\sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}}. \tag{4}$$

Bei der Veränderung des Parameters p um dp weicht die Linie (1') von der Linie (1) um dn ab, also gibt das Verhältnis $\frac{dn}{dp}$ die Entfernung zweier Linien der Schar voneinander nahe dem Punkte $M(x, y)$ bei Veränderung des Parameters um 1.

Die Zahl der Linien, die in der Strecke dn_0 der Normale bei Veränderung des Parameters p um 1 enthalten sind, ist gleich

$$dn_0 : \frac{dn}{dp} = \frac{dn_0}{dn} dp.$$

Daher finden wir, daß die Dichtigkeit der Linienverteilung in einer Ebene der Größe $\frac{dn_0}{dn} dp$ proportional ist.

Die Helligkeit des Elements des Feldes läßt sich daher in folgender Weise darstellen:

$$di_1 = \varrho\, ds\, dn_0 \cdot \frac{dp}{dn} = \varrho\, ds\, dn_0 \frac{\sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}}{\frac{\partial \psi}{\partial p}}. \tag{5}$$

Wenn wir den Parameter p aus der vorhergehenden Gleichung mit Hilfe der Relation (1) eliminieren, bekommen wir die Helligkeit di_1 des Elements als Funktion der Koordinaten x, y.

Es ist zu bemerken, daß wir bei Entwicklung der Formel (5) gleichzeitig

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} \neq 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} \neq 0$$

annahmen, oder mit anderen Worten, der Punkt $M(x, y)$ muß ein gewöhnlicher Punkt sein.

Dehnen wir jetzt unsere Betrachtung auf den allgemeineren Fall aus, daß die ebene Linienschar von einigen Parametern abhängt:

$$\psi(x, y, p, q, r, \ldots, w) = 0. \tag{6}$$

Wenn wir den Parametern $q, r, \ldots, w$ gewisse konstante Werte geben, läßt sich in diesem Falle die Helligkeit des Elements des Feldes durch die Formel (5) ausdrücken. Geben wir dem Parameter q eine Reihe von Werten, indem wir die Parameter $r, \ldots, w$ konstant lassen, so wird sich die Gesamthelligkeit des Elements darstellen als Summe der elementaren Helligkeiten bei verschiedenen Werten des Parameters q, d. h.

$$di_2 = ds\, dn_0 \int_{(q)} \frac{\varrho \sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}}{\frac{\partial \psi}{\partial p}} dq. \tag{7}$$

Setzen wir dieselben Betrachtungen fort und verändern wir die anderen Parameter der Reihe nach, so finden wir für den allgemeinen Fall:

$$di = ds\, dn_0 \int_{(q)} \int_{(r)} \cdots \int_{(w)} \frac{\varrho \sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}}{\frac{\partial \psi}{\partial p}} dq\, dr \ldots dw. \tag{8}$$

Die Formel (8) zeigt eine gewisse Symmetrie.

In der Tat finden wir, wenn wir alle Betrachtungen mit dem Parameter r beginnen, für di einen anderen Ausdruck:

$$di = ds\, dn_0 \int_{(q)} \int_{(p)} \cdots \int_{(w)} \frac{\varrho \sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2}}{\frac{\partial \psi}{\partial r}} dq\, dp \ldots dw \text{ usw.} \tag{8'}$$

Man kann diese Eigenschaft bei Lösung verschiedener Probleme benutzen. Wir wollen ein Beispiel geben.

Wir wenden die Formel (8) an, um die Helligkeitsverteilung im extrafokalen Sternbilde, das mit Hilfe eines Objektivs mit bedeutender chromatischer und sphärischer Aberration erhalten ist, zu studieren (Fig. 2).

Möge F die Brennweite des Objektivs, D die Entfernung des letzteren von der Ebene des extrafokalen Sternbildes, R die Entfernung irgend eines Punktes des Objektivs von seinem Zentrum, r die Entfernung des entsprechenden Punktes des extrafokalen Bildes vom Zentrum des letzteren und Θ schließlich die Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges oder der photographischen Platte im Verhältnis zu Strahlen von verschiedener Wellenlänge λ sein, so ist

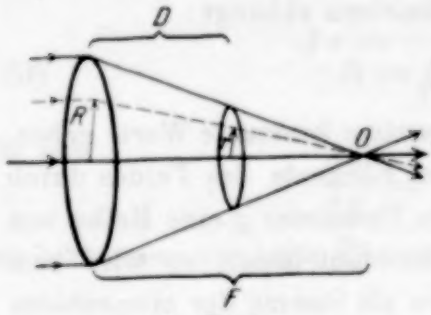


Fig. 2.

$$F = F(R, \lambda),$$
$$\Theta = \Theta(\lambda).$$

Die Formel der Linienschar — in unserem Falle konzentrischer Kreise — können wir dann schreiben:

$$x^2 + y^2 - r^2 = 0,$$

wo

$$r = R\frac{F - D}{F}.$$

Die Intensität ϱ der Linienausstrahlung wird sich in folgender Weise darstellen:

$$\varrho = \frac{F}{F - D}.$$

Eine einfache Rechnung gibt

$$\sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2} = 2R\frac{F - D}{F},$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial R} = 2R\left(\frac{F - D}{F}\right)^2\left[1 + \frac{RD}{F(F - D)}\frac{\partial F}{\partial R}\right].$$

Setzen wir die gewonnenen Gleichungen in die Formel (8), so erhalten wir die Relation

$$di = ds\, dn_0 \int_{(\lambda)} \Theta(\lambda)\left(\frac{F}{F - D}\right)^2 \frac{d\lambda}{1 + \frac{RD}{F(F - D)}\frac{\partial F}{\partial R}},$$

die genau unsere Aufgabe löst.

Pulkowo, Sternwarte, August 1927.

Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum des Rubins.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **A. Arsenjewa** in Leningrad.

(Eingegangen am 20. September 1927.)

In der Arbeit von A. Joffé[1] wurde gezeigt, daß es gewisse Kristalle ($CaCO_3$) gibt, in denen beim Durchgang eines elektrischen Stromes das gesamte Potentialgefälle in einer sehr dünnen Schicht konzentriert ist. Die elektrische Feldstärke in dieser Schicht erreicht sehr hohe Werte, die sonst kaum zu erreichen wären.

Der Zweck dieser Arbeit war, nach einem Vorschlag von Professor A. Joffé, den Einfluß dieses Feldes auf das Absorptionsspektrum zu untersuchen. Als Beobachtungsmaterial wurde Rubin gewählt. In flüssiger Luft sind die Absorptionslinien und Banden scharf genug, um eine Prüfung zu versuchen.

Es zeigte sich in der Tat eine Verbreiterung und Abflachung der Reflexions- und Absorptionsmaxima, sobald die Polarisationsschicht aufgeladen war. Die Änderung der Absorptionslinien 667 $m\mu$ und 691 bis 693 $m\mu$ war auf den photographischen Spektralaufnahmen unmittelbar sichtbar und wurde durch mikrophotometrische Ausmessungen bestätigt. Diese Messungen wurden an einigen Rubinplättchen von 3 bis 5 mm Durchmesser und 1 bis 2 mm Dicke durchgeführt. Die Dicke der Polarisationsschicht wurde zu 3 bis $5 . 10^{-4}$ cm bestimmt. Bei 1200 Volt angelegter Spannung erreichte das elektrische Feld 2 bis $4 . 10^6$ Volt/cm.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Effektes wird versucht.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium der Universität Leiden ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Professor W. de Haas, meinen herzlichen Dank für die wertvollen Ratschläge und für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel seines Instituts auszusprechen.

Herrn Voog, der die Photometrierung der Spektralaufnahmen durchführte, bin ich gleichfalls zu Dank verpflichtet.

Leningrad, Oktober 1926.

[1] Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

Das Bohrsche Magneton und die Radioaktivität.

Von **D. Enskog** in Gävle (Schweden).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. September 1927.)

Es wird angenommen, daß es magnetische Kräfte sind, welche vor einem Zerfall das α- oder das β-Teilchen und den Restkern zusammenhalten. Wenn man eine rationalzahlige Quantelung der in Bohrschen Magnetonen angesetzten magnetischen Energie voraussetzt und die Zentrifugalkraft berücksichtigt, so erhält man Zerfallenergien, die innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten übereinstimmen. Es ergeben sich außerdem obere Grenzen der möglichen Kernladung und qualitative Beziehungen zwischen Zerfallsenergie und Zerfallswahrscheinlichkeit.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus den beobachteten Tatsachen irgendwelche bestimmte Schlüsse darüber abzuleiten, welche Kräfte für den Zusammenhalt und für die große Stabilität der Atomkerne verantwortlich sind. Bei dem heutigen Stande unserer Naturauffassung ist man, wenn man sich eine Auffassung hierüber bilden will, auf elektrostatische und auf magnetische Kräfte angewiesen. Daß die elektrostatischen Kräfte die ausschlaggebende Rolle spielen sollten, darf man wohl als undenkbar bezeichnen. Die Gründe für diese Vermutung liegen so klar zutage, daß man sie nicht näher zu erörtern braucht. Mit den magnetischen Kräften verhält es sich offenbar ganz anders. Die Versuche, die gemacht wurden, um beobachtete Kerneigenschaften — insbesondere die anomale Streuung von α-Teilchen bei Al und Mg — als magnetische Wirkungen zu erklären, fielen jedoch negativ aus[1], während die elektrostatischen Erklärungsversuche besseres Glück hatten[2]. Meines Wissens ist aber die radioaktive α- und β-Strahlung von diesem Gesichtspunkt aus nicht näher untersucht worden. Es soll dies hier durchgeführt werden, und es scheint mir, daß man in dieser Weise zu einem unerwartet bestimmten positiven Resultat gelangt. Eine magnetische Theorie macht die beobachteten Zerfallserscheinungen in allen Hauptzügen qualitativ verständlich und erlaubt sie weitgehend quantitativ zu berechnen.

Elementare Theorie der α-Strahlung. Von einem zerfallenden α-strahlenden Kern machen wir uns das folgende Bild (das später verfeinert werden soll). Das sehr kleine α-Teilchen trage eine elektrische

---

[1] E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924; W. Wessel, Ann. d. Phys. (4) **78**, 757, 1925.

[2] H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 509, 1924; P. Debye und W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926; E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

Ladung e_1 und ein magnetisches Moment μ_1. Der ebenfalls kleine Restkern trage die Ladung e_2 und das Moment μ_2. Es sei r der Abstand zwischen den beiden Körpern, und es mögen die Momente gleichgerichtet und längs derselben Geraden gelegen sein. Die Gültigkeit der gewöhnlichen elektrischen und magnetischen Wechselwirkungsgesetze sei vorausgesetzt.

Dann ist die potentielle Energie der beiden Körper

$$V(r) = \frac{e_1 e_2}{r} - \frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} \tag{1}$$

und die Abstoßungskraft

$$-V'(r) = \frac{e_1 e_2}{r^2} - \frac{6\mu_1\mu_2}{r^4}. \tag{2}$$

Die Kraft verschwindet, und die Energie nimmt einen Höchstwert an für $r = r_0$, wenn

$$r_0 = \sqrt{\frac{6\mu_1\mu_2}{e_1 e_2}}. \tag{3}$$

Wenn $r < r_0$, so überwiegt die magnetische Anziehung über die elektrostatische Abstoßung. Das Maximum der Energie ist gleich

$$V(r_0) = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{e_1^3 e_2^3}{6\mu_1\mu_2}} = \frac{2}{3}\cdot\frac{e_1 e_2}{r_0}. \tag{4}$$

Für $r = \frac{r_0}{\sqrt{3}}$ wird $V(r) = 0$, für $r = \frac{1}{2}r_0$ ist die Energie schon auf den Wert $-V(r_0)$ gesunken. — Wenn die magnetischen Achsen eine andere Richtung als die angenommene haben, so wird das Energiemaximum größer.

Ist nun der normale Abstand zwischen dem α-Teilchen und dem Restkern kleiner als r_0, so kommt es nur selten vor, daß jenes eine so große Bewegungsenergie aufsammelt, daß es die Energieschwelle überschreiten kann. Noch viel seltener erhält es darüber hinaus noch eine merkliche Überschußenergie. Nach dem Zerfall findet man daher bei der α-Partikel und bei dem Restkern zusammen den Betrag $V(r_0)$ als Bewegungsenergie wieder.

Für den Vergleich mit den Beobachtungen schreiben wir die Ausdrücke (3) und (4) in einer anderen Form. Es sei e die elektrische Elementarladung und μ das Bohrsche Magneton. Dann ist

$$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10} \text{ elstat. Einh.},$$
$$\mu = 0{,}920 \cdot 10^{-20} \text{ abs. Einh.},$$
$$e_1 = 2e.$$

Wir setzen ferner

$$\left.\begin{aligned} e_2 &= z \cdot e, \\ \mu_1 \mu_2 &= y \cdot \mu^2, \\ \frac{\mu}{e}\sqrt{6} &= \varrho = 4{,}720 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}, \\ \frac{2e^3}{3\mu\sqrt{6}} &= \varepsilon = 3{,}219 \cdot 10^{-9}\ \text{Erg}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Dann ist

$$\left.\begin{aligned} r_0 &= \varrho\sqrt{\frac{y}{2z}}, \\ V(r_0) &= \varepsilon\sqrt{\frac{8z^3}{y}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

z ist gleich der Kernladungszahl des Zerfallsproduktes. Macht man eine geeignete Annahme über y, so kann man r_0 und $V(r_0)$ berechnen. Wenn nun die magnetischen Momente von den Elektronen des Restkerns und des α-Teilchens herrühren, so kann man erwarten, daß y eine rationale Zahl etwa von der Größenordnung 1 ist. Wie die folgende Tabelle über die α-Strahler der Uranradiumreihe zeigt, wird diese Erwartung bestätigt.

Tabelle 1.

α-Strahler		$v \cdot 10^{-9}$ (beob.) in cm/sec	$E \cdot 10^{6}$ (beob.) in Erg	y	$r_0 \cdot 10^{12}$ in cm berechnet nach (6)	$V(r_0) \cdot 10^{6}$ in Erg berechnet nach (6)	Approximationsgrad
Uran I	90	1,423	6,80	$\frac{4}{3}$	4,06	6,73	1
Uran II	90	1,437	6,94	$\frac{4}{3}$	4,06	6,73	1
Ionium	88	1,482	7,39	1	3,56	7,51	1
Radium	86	1,512	7,70	1	3,60	7,26	0
Radium-Eman. .	84	1,614	8,77	$\frac{2}{3}$	2,97	8,58	1
Radium A . . .	82	1,689	9,61	$\frac{1}{3}$	2,61	9,56	1
Radium C . . .	81	(1,57)	(8,31)	$\frac{2}{3}$	3,03	8,13	1
Radium C' . . .	82	1,922	12,46	$\frac{1}{3}$	2,13	11,71	1
Radium F . . .	82	1,588	8,50	$\frac{2}{3}$	3,01	8,28	1

Es bedeutet hier v die beobachtete bzw. die aus der gemessenen Reichweite berechnete Geschwindigkeit der α-Teilchen. E ist die daraus berechnete Bewegungsenergie des α-Teilchens und des Rückstoßkernes zusammen. Die v-Werte für Uran I und Uran II sind aus den Gudden-Schillingschen Reichweiten berechnet[1]. Die anderen v-Werte sind der

[1] B. Gudden, ZS. f. Phys. **26**, 110, 1924.

Zusammenstellung von Meyer und Schweidler entnommen[1]. Für y werden nur solche Werte zugelassen, deren Nenner höchstens 3 beträgt.

Es scheint mir schon sehr bemerkenswert, daß man aus $y = 1$ in dieser Weise die richtige Größenordnung der Geschwindigkeit der α-Strahlen erhält. Mit den obigen rationalen y-Werten kommt man außerdem den beobachteten Werten recht nahe. Wir wollen jetzt untersuchen, ob diese Rationalität der y-Werte nicht vorgetäuscht sei. Die erhaltene Übereinstimmung ist jedoch keine vollkommene.

Zu diesem Zwecke definieren wir den Approximationsgrad des berechneten Wertes von $V(r_0)$ wie folgt. Für z. B. RaF liefert der angenommene y-Wert $\frac{2}{3}$ einen zu kleinen Wert — sagen wir a — von $V(r_0)$. Der nächste erlaubte y-Wert $\frac{1}{2}$ liefert einen zu großen Wert b. Das Intervall $b - a$ teilen wir in vier gleich große Teilintervalle. Wenn der beobachtete Wert von E in das erste dieser Teilintervalle, von a aus gerechnet, fällt, so sei der Approximationsgrad unseres Wertes gleich 1. Fällt E in das zweite Teilintervall, so sei der Approximationsgrad 0. Für RaC', wo y zwischen 0 und $\frac{1}{3}$ fällt, wenden wir das Verfahren auf die reziproken Werte von $V(r_0)$ und E an.

Die achte Spalte von Tabelle 1 enthält nun für jeden α-Strahler den in dieser Weise berechneten Approximationsgrad. Wenn die Rationalität der y-Werte nur dadurch bedingt ist, daß wir eben solche Werte gesucht haben, so ist die Wahrscheinlichkeit für jeden der beiden Werte des Approximationsgrades gleich groß und wir können in dieser Spalte etwa gleich viele Nullen und Einsen erwarten. Die Spalte enthält aber Null nicht mehr als einmal, wofür die Wahrscheinlichkeit ja sehr gering ist. Daraus ziehen wir den Schluß, daß die Rationalität der y-Werte in der Natur der Sache begründet ist.

Wir sehen ferner, daß die berechneten Werte von $V(r_0)$ mit einer einzigen Ausnahme (Ionium) zu klein sind.

Aus (6) geht hervor, daß für gegebenes y und wachsende Kernladung der kritische Radius r_0 abnimmt. Andererseits wird der „wahre" Kernradius zunehmen. Wenn der letztere mit r_0 vergleichbar wird, so kann eine α-Strahlung zustande kommen. Es ist daher verständlich, daß Kerne mit hohen Ladungen instabil sind, und daß die Kernladung gewisse Grenzen nicht überschreiten kann.

---

[1] St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 629. Leipzig, B. G. Teubner, 1927.

Ist wiederum y klein bei gegebenem ε, so wird $V(r_0)$ groß und r_0 klein. Wie früher muß man erwarten, daß dies die Stabilität des Kernes bezüglich der α-Strahlung vermindert, und es wird verständlich, daß große Energie der Strahlen und kleine Lebensdauer des Strahlers einander entsprechen[1].

Verfeinerung der Theorie. Wir wollen jetzt einige Nebenumstände betrachten, von denen wir bisher abgesehen haben. Es ist zuerst klar, daß die äußeren Elektronen auf das α-Teilchen Anziehungskräfte ausüben, welche die Bewegungsenergie desselben und des Rückstoßkernes vermindern. Ist Δ_1 die entsprechende Korrektion, so setzen wir Δ_1 gleich der Abnahme der Bindungsenergie zwischen dem Kern und den äußeren Elektronen zufolge einer Verminderung der Kernladungszahl um zwei Einheiten. Ist Z die Atomnummer des α-Strahlers, und ist A die Ionisierungsarbeit des normalen Wasserstoffatoms, so können wir diese Bindungsenergie gleich

$$2A\sum_{n=1}^{m} Z_n^{*2}$$

setzen[2]. n ist die Hauptquantenzahl einer Schale, Z_n^* die Kernladungszahl vermindert um die Zahl der Elektronen der inneren Schalen. m ist die Anzahl der Schalen im Atom. Wir erhalten folglich

$$\Delta_1 = -2A\left\{\sum_{n=1}^{m} Z_n^{*2} - \sum_{n=1}^{m}(Z_n^* - 2)^2\right\} = -8A\sum_{n=1}^{m}(Z_n^* - 1).$$

Es ist ferner angenähert, wenn m die Anzahl der Schalen bedeutet,

$$\sum_{n=1}^{m} Z_n^* = \frac{m+1}{2}\cdot Z.$$

Hieraus ergibt sich angenähert

$$\Delta_1 = -4(m+1)\varepsilon . A, \qquad (7)$$

wo $\varepsilon = Z - 2$ die frühere Bedeutung hat. Die Formel (7) gibt für Uran ($\varepsilon = 90$; $m = 7$) und für RaC ($\varepsilon = 81$; $m = 6$) bzw.

$$\Delta_1 = -0{,}062 . 10^{-6}\,\text{Erg} \quad \text{und} \quad \Delta_1 = -0{,}049 . 10^{-6}\,\text{Erg},$$

woraus Δ_1 für die übrigen α-Strahler durch Interpolation ermittelt werden kann. Durch diese Korrektion wird, wie man sieht, die Übereinstimmung mit den Beobachtungen etwas verschlechtert.

Es wäre auch möglich, daß man nicht berechtigt wäre, den Restkern als eine Punktladung zu betrachten, daß eine elektrische Polarisierbarkeit

---

[1] Siehe weiter S. 867 u. 868.

[2] N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 358, 1923.

desselben einen Einfluß haben könnte. Dies würde in (1) einer mit wachsendem r numerisch rasch abnehmenden negativen Zusatzenergie entsprechen. Das Maximum von $V(r)$ würde offenbar kleiner werden und sich nach größeren r verschieben. Nimmt man an, daß die Polarisierbarkeit höchstens etwa gleich dem Kernvolumen ist[1], so überzeugt man sich aber leicht davon, daß der fragliche Einfluß unmerklich wird.

Wir haben bisher das Problem wesentlich als ein statisches behandelt. Von vornherein ist es aber wahrscheinlich, daß das α-Teilchen vor dem Zerfall den Restkern umkreist. Außer den früher betrachteten Wechselwirkungen zwischen zwei elektrischen Ladungen und zwischen zwei Magneten kommt jetzt noch die Kraftwirkung, welche der Kernmagnet auf das bewegte, positiv geladene α-Teilchen ausübt und vor allem diejenige, der das magnetische α-Teilchen unterliegt, das sich in einem elektrischen Felde bewegt. Diese Kräfte hängen aber in hohem Maße von dem speziellen Charakter der Bewegung ab. Wenn die magnetischen Achsen und der Geschwindigkeitsvektor in derselben Ebene liegen, ergeben sich keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte. Sind die magnetischen Achsen antiparallel und zu der Bahnebene senkrecht, so gibt die eine Bewegungsrichtung Anziehung, die andere Abstoßung.

Wir untersuchen näher den Fall, daß der Restkern das magnetische Moment $\frac{1}{2}x\mu$ und die elektrische Ladung ze, das α-Teilchen die elektrische Ladung $2e$ trägt. Außerdem sei wie früher eine Wechselwirkungsenergie $-\frac{2y\mu^2}{r^3}$ vorhanden. Das α-Teilchen bewege sich in der Äquatorialebene des Kernmagnets.

Es seien r und φ die Polarkoordinaten des α-Teilchens in bezug auf den Kern. Einem wachsenden φ soll eine Linksdrehung um das magnetische Moment entsprechen. Wenn das α-Teilchen sich so bewegt, daß $\dot{\varphi}$ positiv wird, so wirken abstoßende Kräfte zwischen dem Kernmagnet und dem α-Teilchen. Das Vektorpotential ist gleich $x\mu/2r^2$, und seine Richtung entspricht einer Rechtsdrehung um das magnetische Moment. Das skalare Produkt der Geschwindigkeit und des Vektorpotentials ist daher gleich $-\frac{x\mu\dot{\varphi}}{2r}$ und es wird die Lagrangesche Funktion

$$L = \frac{M}{2}\dot{r}^2 + \frac{M}{2}r^2\dot{\varphi}^2 - \frac{xe\mu\dot{\varphi}}{cr} - V(r),$$

[1] P. Debye und W. Hardmeier, a. a. O.

wenn M die reduzierte Masse und $V(r)$ die potentielle Energie ist. Daraus ergeben sich die Impulse

$$\left.\begin{aligned} p_r &= M\dot{r} \\ p_\varphi = p &= Mr^2\dot{\varphi} - \frac{xe\mu}{cr}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Hamiltonsche Energiefunktion wird

$$H = \frac{p_r^2}{2M} + \frac{1}{2Mr^2}\left(p + \frac{xe\mu}{cr}\right)^2 + \frac{2ze^2}{r} - \frac{2y\mu^2}{r^2}.$$

Wir bilden daraus durch Fortlassen des ersten Gliedes die Funktion

$$W(r) = \frac{1}{2Mr^2}\left(p + \frac{xe\mu}{cr}\right)^2 + \frac{2ze^2}{r} - \frac{2y\mu^2}{r^3}, \tag{9}$$

welche für jedes dynamisch mögliche r kleiner als oder gleich H sein muß. Wenn p etwa die Größenordnung von $h/2\pi$ hat, so wird das erste Glied von $W(r)$ für die vorkommenden r-Werte, verglichen mit den übrigen, ziemlich klein. Die $W(r)$-Kurve hat daher, von sehr kleinen r-Werten abgesehen, ungefähr denselben Verlauf wie die $V(r)$-Kurve, d. h. sie steigt von kleinen Ordinatenwerten zu einem Maximum an, um sich dann schließlich der Abszissenachse asymptotisch zu nähern. Befindet sich das α-Teilchen in der Nähe des Kerns, so ist es offenbar gebunden, solange die Energie H kleiner als das Maximum von $W(r)$ ist. Die gesuchte Zerfallsenergie ist folglich gleich diesem Maximum.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß der entsprechende r-Wert sich nur wenig von unserem früheren r_0 unterscheidet. Die Summe der zwei letzten Glieder von $W(r)$ weicht daher von dem $V(r_0)$ nur durch kleine Glieder zweiter und höherer Ordnung ab. Da ferner das erste Glied verhältnismäßig klein ist, so können wir dort einfach r_0 statt r einsetzen. Nennen wir die gesuchte Korrektion Δ_2, so wird mithin

$$\Delta_2 = \frac{1}{2Mr_0^2}\left(p + \frac{xe\mu}{cr_0}\right)^2. \tag{10}$$

Setzt man hier

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{kh}{2\pi}, \\ \mu &= \frac{eh}{4\pi mc}, \\ \frac{2\pi e^2}{ch} &= \alpha = 7{,}29 \cdot 10^{-3}, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wo h die Plancksche Konstante, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit ist, so ergibt sich mit Rücksicht auf (6) und (5)

$$\Delta_2 = \frac{2mz}{3My}\left(k + \alpha x\sqrt{\frac{z}{3y}}\right)^2 \cdot mc^2. \tag{12}$$

Bei genauer Rechnung muß man auch darauf Rücksicht nehmen, daß r von r_0 abweicht. Setzt man $r = r_0(1-\delta)$, so ergibt sich in zweiter Näherung die weitere Korrektion

$$\Delta_3 = \tfrac{3}{2}\delta^2 . V(r_0). \tag{13}$$

Für die meisten α-Strahler ist Δ_3 kleiner als $0{,}02 . 10^{-6}$ Erg. Für Ra und RaC′ wie für Pa und ThC′ kann man aus der Gleichung $w'(r) = 0$ durch Iteration einen r-Wert finden, den man in (9) einsetzt.

In (12) wählt man x so, daß die elektromagnetischen Wechselwirkungen den richtigen Wert erhalten. Dann muß man aber eine spezielle Annahme machen über das wirkliche magnetische Moment des α-Teilchens. Setzen wir dieses gleich einem Bohrschen Magneton, so müssen wir konsequenterweise das Moment des Restkernes gleich $2y$ Magnetonen setzen, damit die angenommene magnetische Energie richtig sein soll. Wir setzen daher

$$x = z + 4y. \tag{14}$$

Für k setzt man einen geeigneten negativen oder positiven ganzzahligen Wert ein[1]. Die korrigierten Werte der Zerfallsenergien und die entsprechenden k- und y-Werte sind nebst den beobachteten Zerfallsenergien in Tabelle 2 zusammengestellt.

Für Ionium haben wir die Korrektion Δ_2 nicht berechnet, da dies die Übereinstimmung verschlechtert. Möglicherweise ist hier ein anderer y-Wert mit größerem Nenner zu wählen. Für Radium hat vielleicht k einen unwahrscheinlich großen Wert, sonst kommt man mit der nächstliegenden Annahme über k aus. Für U_I und U_{II} ergeben sich jetzt verschiedene Zerfallsenergien, obwohl die y-Werte gleich sind. Die beobachteten Werte sind vielleicht hier etwas zu groß, da dies im allgemeinen von den Gudden-Schillingschen Werten zu gelten scheint. Betreffs der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten, darf man wohl sagen, daß sie eine befriedigende ist.

Es bedeutet nun k offenbar das Impulsmoment nach dem Zerfall (für $r = \infty$); das von μ abhängige Glied in (8) oder (10) entspricht der

[1] Auf die Ganzzahligkeit der k-Werte kommt es nicht so sehr an.

Tabelle 2.

α-Strahler	y	k	Zerfallsenergie (berechnet) in 10^{-6} Erg	Zerfallsenergie (beobachtet) in 10^{-6} Erg
U_I	$\frac{4}{3}$	1	6,77	6,80
U_{II}	$\frac{4}{3}$	3	6,88	6,94
Io	1	—	7,46	7,39
Ra	1	5	7,72	7,70
Ra Em	$\frac{2}{3}$	1	8,78	8,77
Ra A	$\frac{1}{3}$	—1	9,67	9,61
Ra C	$\frac{2}{3}$	1	8,30	(8,31)
Ra C'	$\frac{1}{3}$	1	12,58	12,46
Ra F	$\frac{2}{3}$	1	8,47	8,50

Lamorpräzession. Unsere k-Werte führen daher zu der Annahme, daß bei den meisten dieser α-Strahler das α-Teilchen sowohl auf kleinem als auf großem Abstand den Restkern in der Richtung der Lamorbewegung umkreist. Wir können dies auch so ausdrücken, daß die resultierenden elektromagnetischen Wechselwirkungen für alle r abstoßende Kräfte werden, oder daß das magnetische Moment der Bahnbewegung des α-Teilchens das Kernmoment schwächt.

Für Ra A ist k negativ aber numerisch kleiner als das von der Lamorbewegung herrührende Glied in (12). Vor dem Zerfall umkreist auch hier das α-Teilchen den Kern in derselben Richtung wie früher. Während des Zerfalles kehrt sich aber die Richtung um, und auf großem Abstand geben die elektromagnetischen Wechselwirkungen eine Anziehung.

Für kleine r gibt das Zusatzglied in (9) eine der verkehrten fünften Potenz der Entfernung proportionale Abstoßung. Aus unserem Energieausdruck folgt daher, daß das α-Teilchen sich dem Kernmittelpunkt nicht unbegrenzt nähern kann. Das Vorhandensein solcher abstoßenden Kräfte ergibt die Möglichkeit einer Quantelung der Bewegung des α-Teilchens. Die $W(r)$-Kurve hat links von dem Maximum auch ein Minimum. Der entsprechende r-Wert ist der Halbmesser und der Minimumwert von $W(r)$ die Energie einer stabilen kreisförmigen, k-quantigen Bahn.

Wir geben endlich eine Tabelle über die korrigierten Zerfallsenergien und die unkorrigierten r_0-Werte für die α-Strahler der Actinium- und der Thorium-Reihe.

Tabelle 3.

α-Strahler	y	$r_0 \cdot 10^{12}$ in cm	$V(r_0) \cdot 10^6$ in Erg	k	Zerfallsenergie (ber.) in 10^{-6} Erg	$v \cdot 10^{-9}$ (beob.) in cm/sec [1]	Zerfallsenergie (beob.) in 10^{-6} Erg
Pa . . .	1	3,54	7,64	5	8,12	1,553	8,12
Ra Ac . .	$\frac{2}{3}$	2,90	9,20	2	9,58	1,683	9,54
Ac X . .	$\frac{2}{3}$	2,94	8,89	1	9,11	1,645	9,11
Ac Em . .	$\frac{2}{5}$	2,30	11,08	—	11,03	1,807	11,00
Ac A . .	$\frac{1}{3}$	2,13	11,71	-1	12,08	1,886	12,00
Ac C . .	$\frac{2}{5}$	2,35	10,49	-1	10,69	1,778	10,67
Ac C' . .	$\frac{1}{3}$	2,13	11,71	-2	11,91	(1,87)	(11,80)
Th . . .	$\frac{6}{5}$	3,90	6,86	1	6,91	1,437	6,95
Ra Th . .	$\frac{4}{5}$	3,18	8,40	1	8,56	1,600	8,61
Th X . .	$\frac{2}{3}$	2,94	8,89	1	9,11	1,643	9,09
Th Em .	$\frac{1}{2}$	2,58	9,91	-1	10,03	1,728	10,06
Th A . .	$\frac{2}{5}$	2,33	10,69	-1	10,89	1,796	10,87
Th C . .	$\frac{1}{2}$	2,62	9,38	1	9,73	1,696	9,70
Th C' . .	$\frac{1}{4}$	1,84	13,52	-1	14,32	2,064	14,38

Es wurde hier notwendig, einige y-Werte mit 4 und 5 als Nenner zu nehmen, um Übereinstimmung mit den beobachteten Zerfallsenergien zu erhalten. Mit Actiniumemanation verhält es sich jetzt wie früher mit Ionium; die Anbringung der Korrektion $\Delta_2 + \Delta_3$ verschlechtert den Wert. Daher haben wir zu $V(r_0)$ nur Δ_1 addiert. $-k$ nimmt hier öfter negative Werte an. Übrigens sieht man, daß man in den meisten Fällen mit $k = \pm 1$ auskommt. Die Übereinstimmung ist jetzt noch beinahe eine vollkommene.

Vorläufige Theorie der β-Strahlung. Unsere früheren Überlegungen können nicht unmittelbar auf die β-Strahlung übertragen werden. In der Erklärung der α-Strahlung war der Umstand, daß die elektrostatische Wechselwirkung eine Abstoßung ist, von wesentlicher Bedeutung. In dem Ausdruck der potentiellen Energie eines β-Teilchens sind beide Glieder negativ, und es bekommt daher die $V(r)$-Kurve ein ganz anderes Aussehen als früher. Zufolge der kleinen Masse des Elektrons spielt aber hier die Zentrifugalkraft — welche einer der verkehrten dritten Potenz der Entfernung proportionalen Abstoßung äquivalent ist — eine weit größere Rolle.

[1] St Meyer und E. Schweidler, a. a. O.

Wenn wir vorläufig von den elektromagnetischen Wechselwirkungen absehen und eine äquatoriale Bewegung betrachten, so wird die relativistische Energiefunktion

$$H = m c^2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2}\left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2}\right)} - 1 \right\} - \frac{z e^2}{r} - \frac{2 y \mu^2}{r^3}, \qquad (15)$$

wo m die Ruhmasse des Elektrons, p_r und $p_\varphi = p$ die Impulse bedeuten. Durch Nullsetzen von p_r erhalten wir die Funktion

$$W(r) = m c^2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2 r^2}} - 1 \right\} - \frac{z e^2}{r} - \frac{2 y \mu^2}{r^3}, \qquad (16)$$

und es sind wiederum nur solche r-Werte dynamisch möglich, für welche $W(r)$ höchstens gleich der Energiekonstante ist. Für große r wird offenbar $W(r)$ negativ. Wenn r abnimmt, so wächst $W(r)$, wenn p nicht zu klein ist, bald zu einem positiven Maximum, um dann wieder schnell abzunehmen. Der Maximumwert von $W(r)$ ist offenbar die Zerfallsenergie. Der kritische Abstand wird aus der Gleichung $W'(r) = 0$ bestimmt. Bei der Grenzbewegung sind mithin sowohl $p_r = 0$ als $\dot{p}_r = - W'(r)$ gleich Null, und die labile Grenzbahn ist ein Kreis.

Um ein Bild von dem Verlauf der Funktion $W(r)$ zu erhalten, nehmen wir $z = 84$, $k = y = 1$ an. Die Gleichung (16) kann dann in der Form

$$\frac{W(r)}{m c^2} = \sqrt{1 + \frac{2}{3}\frac{\varrho^2}{r^2}} - 1 - \alpha \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\varrho}{r}\left[84 + \frac{1}{3}\cdot\frac{\varrho^2}{r^2}\right]$$

geschrieben werden, wo ϱ und α ihre frühere Bedeutung (5) und (11) haben. Tabelle 4 gibt eine Anzahl Werte von r/ϱ und die entsprechenden von $\frac{W(r)}{m c^2}$ wieder.

Tabelle 4.

$\frac{\varrho}{r}$	$\frac{r}{\varrho}$	$\frac{W(r)}{m c^2}$		$\frac{\varrho}{r}$	$\frac{r}{\varrho}$	$\frac{W(r)}{m c^2}$	
20	0,05	−10,53		2,5	0,4	− 0,008	
11	0,0909	− 0,105		2	0,5	− 0,101	
10	0,1	0,246		$\frac{4}{3}$	0,75	− 0,201	
8	0,125	0,590		1	1	− 0,211	Min.
7,154	0,1398	0,620	Max.	$\frac{3}{4}$	1,33	− 0,203	(appr.)
6	0,166	0,571		$\frac{1}{2}$	2	− 0,170	
5	0,2	0,454		$\frac{1}{4}$	4	− 0,104	
4	0,25	0,288		0,1	10	− 0,047	
3	0,333	0,092					

Die Kurve wird in Fig. 1 gegeben. Wie man sieht, ist das Maximum sehr ausgeprägt. Ist die Energiekonstante negativ, so gibt es offenbar zwei dynamisch mögliche Bewegungen des Elektrons entsprechend den beiden Teilen der Kurve, die unterhalb der Abszissenachse liegen. Den großen r entspricht die Bewegung in der Elektronenhülle, den kleinen die Kernbewegung. Für positive Energiewerte gibt es nur im Kern geschlossene Bahnen und Bindung des Elektrons. Die Gebiete des Kernes und der Elektronenhülle sind offenbar deutlich getrennt, was noch mehr für größere k gilt. Nimmt man geeignete Abstoßungskräfte an, die mit wachsendem Abstand schneller als die verkehrte dritte Potenz des Abstandes abnehmen, so ergibt sich für sehr kleine r-Werte ein zweites Minimum. Es gibt dann drei mögliche kreisförmige Bahnen mit der gegebenen Quantenzahl, zwei stabile, entsprechend den Minima von $W(r)$, und eine labile, entsprechend dem Maximum. Die Energie der labilen Bahn ist gleich der Zerfallsenergie.

Fig. 1.

Wir erhalten jetzt

$$-W'(r) = \frac{\frac{p^2}{mr^3}}{\sqrt{1+\frac{p^2}{m^2c^2r^2}}} - \frac{2e^2}{r^2} - \frac{6y\mu^2}{r^3} = 0 \qquad (17)$$

und durch Differenzierung von $r\,W(r)$ unter Nullsetzung von $W'(r)$

$$W(r) + mc^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\frac{p^2}{m^2c^2r^2}}} + \frac{4y\mu^2}{r^3}. \qquad (18)$$

In (17) kann man in erster Näherung 1 neben dem zweiten Glied unter dem Wurzelzeichen vernachlässigen. Die Gleichung geht dann in

$$cp - ze^2 = \frac{6y\mu^2}{r^3}$$

über. Wenn man hier $p = \frac{kh}{2\pi}$ setzt und durch $\frac{ch}{2\pi}$ dividiert, so ergibt sich

$$k - \alpha x = \alpha y \cdot \frac{\varrho^2}{r^2}, \qquad (19)$$

wo ϱ und α ihre frühere Bedeutung (5) und (11) haben. In (18) kann man in erster Näherung das erste Glied auf der rechten Seite vernachlässigen. Man findet leicht, daß

$$\frac{4\mu^2}{\varrho^3} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \alpha m c^2.$$

Daraus folgt, daß in erster Näherung

$$W(r_0) + mc^2 = \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{k - \alpha z}{\alpha y}\right]^{3/2} \cdot \alpha y \cdot mc^2, \tag{20}$$

wo r_0 die Lösung von (17) ist.

Es sei v die Endgeschwindigkeit der β-Teilchen. Setzen wir

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{21}$$

so ergibt sich aus (20) in erster Näherung

$$\eta = \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{k - \alpha z}{\alpha y}\right]^{3/2} \cdot \alpha y. \tag{22}$$

Durch Reihenentwicklung des Wurzelausdruckes in (17) und Einsetzen des erhaltenen Wertes von r_0 in die kleinen Glieder erhält man einen genaueren Wert von r_0 usw. In dritter Näherung ergibt sich

$$\frac{\varrho^2}{r_0^2} = \frac{k - \alpha z}{\alpha y}\left\{1 - \frac{3\alpha y}{4k(k - \alpha z)^2} - \frac{9\alpha^2 y^2 (3\alpha z - k)}{32 k^3 (k - \alpha z)^4}\right\} \tag{23}$$

$$\eta = \left[\frac{2}{3} \cdot \frac{k - \alpha z}{\alpha y}\right]^{3/2} \cdot \alpha y \left\{1 + \frac{9\alpha y}{8k(k - \alpha z)^2} - \frac{27\alpha^2 y^2 (5k - 2\alpha z)}{128 k^3 (k - \alpha z)^4}\right\} \tag{24}$$

Auch hier muß man natürlich für die Einwirkung der äußeren Elektronenschalen korrigieren. Die Korrektion wird jetzt offenbar positiv und hat einen halb so großen Zahlenwert wie für die α-Teilchen. Wir erhalten einen geeigneteren Ausdruck als (7), wenn wir den Wert

$$A = \tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2$$

für die Ionisierungsarbeit des Wasserstoffatoms einführen. Die Energiekorrektion ist folglich gleich

$$(m + 1)\alpha^2 z \cdot mc^2.$$

Ist Δ die entsprechende Korrektion unseres η-Wertes (24), so wird

$$\Delta = (m + 1)\alpha^2 z, \tag{25}$$

wo m wie früher die Anzahl der äußeren Elektronenschalen des Atoms bedeutet. Man berechnet aus (25):

$$\text{für } z = 84;\ m = 6:\ \Delta = 0{,}031;$$
$$\text{„ } z = 89;\ m = 7:\ \Delta = 0{,}038;$$
$$\text{„ } z = 91;\ m = 7:\ \Delta = 0{,}039.$$

Das Beobachtungsmaterial über die Geschwindigkeit der primären (aus dem Kern kommenden) β-Strahlen ist recht dürftig. Nach den Verschiebungssätzen sind Actinium und Mesothor 1 β-Strahler. Da man aber keine β-Strahlen beobachtet hat, ist die Geschwindigkeit dieser Strahlen als sehr klein anzunehmen. Außerdem liegen Angaben vor über die Geschwindigkeiten der primären β-Strahlen von U X_1, Ra E und Th C[1].

Tabelle 5.

β-Strahler	z	y	$r_0 \cdot 10^{12}$ in cm	η (ber.)	$\frac{v}{c}$ (ber.)	$\frac{v}{c}$ (beob.)
U X_1 . . .	91	$\frac{4}{3}$	8,30	1,215	0,564	0,56—0,598
Ra E	84	1	6,6	1,651	0,797	0,75—0,94
Ra E	84	$\frac{1}{3}$	3,76	2,743	0,931	
Th C	84	$\frac{1}{4}$	3,25	3,149	0,948	0,945—0,955
Ac	90	$\frac{2}{3}$	11,15	1,003	0	—
Ms Th 1 . . .	89	$\frac{5}{2}$	11,44	1,002	0	—

Die beobachteten und die berechneten Werte von $\frac{v}{c}$ sind nebst den entsprechenden Werten von y und r_0 in Tab. 5 zusammengestellt. k ist überall gleich 1 angenommen.

Die früheren k- und y-Werte liefern folglich auch die richtige Energie der β-Strahlen. Und zwar ergibt sich hier für den β-Strahler U X_1 derselbe y-Wert wie früher für die α-Strahler U_I und U_{II}. Für Th C derselbe wie früher für Th C'. Für Ac und Ms Th 1 erhält man mit den angenommenen y-Werten Zerfallsenergien, die nahe an Null liegen. Die kritischen Abstände r_0 sind hier etwa doppelt so groß wie für die α-Teilchen. Wie man sieht, hängt aber das Verhältnis dieser Abstände von der Atomnummer ab. Wenn z abnimmt, so wächst r_0 für α-Teilchen, nimmt aber für β-Teilchen ab. Für Al als α-Strahler und $y = 1$ würde z. B. $r_0 = 10^{-11}$ cm sein, für dasselbe Element als β-Strahler gleich $4{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm. Diese Verhältnisse scheinen gut mit einer Hypothese über

[1] Lise Meitner in H. Geiger und Karl Scheel, Handb. d. Phys. XXII, S. 130. Berlin 1926.

den Kernbau zu stimmen, die Rutherford und Chadwick aufgestellt haben, um die anomale Streuung bei Al und Mg und das Fehlen einer solchen Anomalität bei U zu erklären[1]. Doch kommt es dort natürlich auf die stabilen Bahnen der Elektronen und der α-Teilchen an, nicht auf die labilen, die wir hier betrachtet haben.

Bisher haben wir die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern nicht berücksichtigt. Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß sie keine große Bedeutung haben; doch habe ich diese Frage noch nicht genügend geprüft.

Möglichkeitsbedingungen. Wenn sich die Verhältnisse in der beschriebenen Weise gestalten sollen, so müssen die eingehenden Konstanten y und z usw. gewisse Bedingungen erfüllen. Wir denken uns z. B., daß man zu der rechten Seite von (9) eine mit wachsendem r abnehmende Größe addiert. Die $W(r)$-Kurve wird dann überall nach oben verschoben, und zwar mit einem nach rechts abnehmenden Betrag. Daraus folgt, daß das Maximum der Kurve sich nach links bewegt, das Minimum aber nach rechts. Gleichzeitig wird die Differenz zwischen Maximum- und Minimumwert von $W(r)$ kleiner, während diese Werte selbst größer werden.

Wenn die Differenz zwischen Maximum und Minimum kleiner wird, so wird die Zerfallswahrscheinlichkeit größer, wenigstens wenn die betrachteten Bewegungen durch solche Werte von k und y charakterisiert sind, die auch normal im Kern vorkommen. Aus unserem Energieausdruck ergäbe sich somit auch die Möglichkeit, die Zerfallsgeschwindigkeit zu berechnen. Qualitativ sieht man schon, daß große Zerfallskonstante und große Zerfallsenergie parallel gehen, was ja mit der Erfahrung stimmt.

In der obigen Weise kann man offenbar dahin kommen, daß das Maximum und das Minimum zusammenfallen. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß z und x vergrößert oder daß y verkleinert wird. In diesem Falle können die Kräfte das α-Teilchen und den Restkern nicht mehr zusammenhalten. Der entsprechende Maximum-Minimumwert der Energie wird eine obere Grenze der überhaupt möglichen Zerfallsenergie. Die Zerfallskonstante wird unendlich groß.

Wenn man folglich die Gleichungen $W'(r) = 0$, $W''(r) = 0$ zusammenstellt, so kann man für gegebenes y einen größtmöglichen Wert

---

[1] E. Rutherford and J. Chadwick, a. a. O.

von z, für gegebenes z einen kleinsten Wert von y berechnen. Man kann bei dieser Rechnung in (9) das Glied $\frac{p^2}{2Mr^2}$ vernachlässigen und übrigens $x = z$ setzen. Es ergibt sich, wenn

$$y - \frac{m}{M} \cdot kx \equiv y'$$

gesetzt wird, welche Größe sich von y praktisch nicht unterscheidet,

$$\frac{y'^3}{z^5} \geqq \frac{\alpha^2 m^2}{M^2}$$

oder

$$y' \geqq z\left(\frac{m}{M} \cdot \alpha z\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{26}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für

$$r = \sqrt[3]{\frac{z\mu^2}{2Mc^2}}, \tag{27}$$

und es wird der entsprechende Wert von $W(r)$

$$W_{\max} = 2mc^2 \sqrt[3]{\frac{M}{m} \cdot \alpha^2 z^2}. \tag{28}$$

Dies ist mithin die größte Zerfallsenergie, die überhaupt vorkommen kann. Und zwar bedeutet m die Elektronenmasse, M die reduzierte Masse des α-Teilchens und des Restkerns, c die Lichtgeschwindigkeit, α die Feinstrukturkonstante (11) und z die Atomnummer des Restkerns

Für ThC' ($z = 82$) wird z. B.

$$y' \geqq 0{,}156, \quad W_{\max} = 22{,}2 \cdot 10^{-6}\,\text{Erg}$$

für $r = 8{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm.

Der Energiewert entspricht einer Reichweite von 15,7 cm in Luft von 0° und Normaldruck.

Nehmen wir jetzt erstens an, daß unser Energieausdruck für so kleine r noch anwendbar bleibt und zweitens, daß die durch unsere k- und y-Werte charakterisierten Bahnen auch normal im Atomkern vorkommen. Dann muß die Beziehung zwischen Reichweite und Zerfallskonstante eine solche sein, daß sie für die Grenzreichweite eine unendlich große Zerfallskonstante gibt. Die Grenzreichweite hängt aber nach (28) von der Kernladung ab.

Wir wenden uns jetzt dem Energieausdruck (16) der β-Teilchen zu. Wenn y oder z vergrößert wird, so sinkt das Maximum der Kurve. Sinkt es unter die Abszissenachse, so werden die Bewegungen des

Elektrons im Kern und in der Hülle nicht mehr getrennt, was zu einer Instabilität führt. Es gibt somit für gegebenes z einen größtmöglichen Wert von y und für gegebenes y ein größtes von z. Man bemerke das verschiedene Verhalten der α- und der β-Bindung in bezug auf y.

Nach Tab. 5 ist z. B. für $z = 90$ offenbar etwa $\frac{7}{8}$ der größtmögliche y-Wert, bzw. für $y = \frac{7}{8}\,90$ der größtmögliche Wert von z oder 89 die größte Atomnummer der β-strahlenden Substanz. Für wachsendes z nimmt y_{max} ab [vgl. hierzu (26)]. Eine Beziehung zwischen y_{max} und z erhält man offenbar dadurch, daß man die rechte Seite von (24) gleich $1 - \Delta$ setzt. Da aber unsere Ausführungen über die β-Strahlung nur provisorisch sind, wollen wir hierüber keine weiteren Überlegungen anstellen.

Es erheben sich auch andere Fragen, auf die ich hier nicht eingehen will, z. B. über die Beziehung unserer y-Werte zu den Landéschen Aufspaltungsfaktoren und über die Möglichkeit einer eingehenderen Erklärung der Tatsachen durch die neue Quantenmechanik.

Herrn Professor C. W. Oseen danke ich für das Interesse, das er meiner Untersuchung entgegengebracht und für die Vorschläge einer weiteren Entwicklung dieser Überlegungen, die er mir gemacht hat.

Gävle (Schweden), September 1927.

Gittertheorie und elektrolytische Kristalleitfähigkeit.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 5. Oktober 1927.)

W. Braunbek hat kürzlich angegeben, daß die elektrolytische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles auf gittertheoretischem Wege zutreffend vorausberechnet werden kann, so daß den Abweichungen der Kristalle vom Idealgitterbau kein maßgeblicher Einfluß auf die Elektrizitätsleitung zukommen soll. Es wird gezeigt, daß diese Folgerung nicht zutreffend ist und daß die erhaltene, scheinbar ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Erfahrung nur durch unbemerkt willkürliche Behandlung von Theorie und Tatsachenmaterial zustande gekommen ist.

Die bisherigen Versuche zu einer theoretischen Behandlung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Kristallen beruhen im wesentlichen auf zwei verschiedenen Standpunkten.

Vom idealen Kristallgitter ausgehend, hat v. Hevesy eine „Platzwechseltheorie“ skizziert, daneben allerdings auch einen gewissen fördernden Einfluß von Gitterstörungen vorausgesehen und experimentell gestützt[1]. Eine quantitative Ausführung dieser Idealgittertheorie ist kürzlich von Braunbek[2] gegeben worden. In einer älteren theoretischen Untersuchung von Frenkel[3] wird im Anschluß an experimentelle Ergebnisse von Joffé neben dem idealen Kristallgitter noch die hypothetische Vorstellung eines „Zwischengitterraumes“ benutzt; die Einführung dieser und anderer Hilfsannahmen verhinderte jedoch die Aufstellung einer quantitativ prüfbaren Leitfähigkeitsformel.

Gegen die Ansicht, daß in der Hauptsache das ideale Kristallgitter für die Ionenleitung maßgebend ist, sind vom Verfasser theoretische und experimentelle Gründe namhaft gemacht worden. Hiernach wäre anzunehmen, daß die Ionenwanderung in Festkörpern entweder zur Gänze oder doch hauptsächlich längs „Poren“ oder „Lockerstellen“ des Kristallbaues der „Realkristalle“ erfolgt[4]. Diese Vorstellung hat sich sowohl bei einem Deutungsversuch für die Durchschlagsfestigkeit von Ionen-

[1] G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922.

[2] W. Braunbek, ebenda **44**, 684, 1927. Eine ähnliche Darstellung ist nach persönlicher Mitteilung von Hrn. Braunbek im Arch. f. Elektrot. im Erscheinen (Anm. b. d. Korrektur).

[3] J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 137, 1924; **35**, 652, 1926.

[4] A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925; ZS. f. Phys. **36**, 288, 1926.

kristallen bewährt[1], als auch bei der Frage nach dem Mechanismus der Leitfähigkeitszunahme mit der Feldstärke[2].

In der bereits erwähnten Untersuchung von Braunbek wird zu beweisen gesucht, daß die Inhomogenitäten der Realkristalle für den Vorgang der Ionenleitung keine wesentliche Rolle spielen und daß eine numerisch erfolgreiche gittertheoretische Berechnung des Leitvermögens für Steinsalzkristalle möglich ist. Für den ersten Anblick mag das von Braunbek erhaltene Ergebnis in der Tat einen schlagenden Erfolg vortäuschen. Die nähere Prüfung läßt jedoch schwerwiegende Bedenken aufsteigen, welche sich gegen die unbemerkt gebliebene Willkür richten, mit der sowohl gegenüber dem experimentellen Material als auch gegen theoretische Folgerungen verfahren worden ist. Um das Ergebnis sogleich vorwegzunehmen: Die korrekte Bewertung der an sich dankenswerten Überlegungen von Braunbek führt zu einem völligen Versagen der Gittertheorie an dem Problem der kristallinen Ionenleitung. In Übereinstimmung mit kürzlich andernorts eingehender begründeten Ergebnissen des Verfassers[3] zeigt sich, daß die Abweichungen der Realkristalle vom idealen Gitterbau für das Verständnis der elektrolytischen Erscheinungen wesentlich sind.

1. Die experimentellen Tatsachen. Von den zahlreichen neueren zurzeit vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen an Steinsalz[4] benutzt Braunbek nur die Messungen von v. Seelen, welche von Zimmertemperatur bis 500° C hinaufreichen; der nur wenig kleinere Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt (800° C) bleibt somit unberücksichtigt[5]. Die Messungen v. Seelens werden durch eine einfache van 't Hoffsche Formel

$$k = A e^{-B/T} \qquad (1)$$

[1] W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 123, 1927.

[2] A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 115; Arch. f. Elektrot. **18**, 525, 1927.

[3] A. Smekal, Vortrag vom Internationalen Volta-Physikerkongreß zu Como am 13. September und vom Deutschen Physikertag zu Bad Kissingen am 22. September 1927. Vgl. den in der ZS. f. techn. Phys. erscheinenden ausführlichen Bericht über „Elektrizitätsleitung und dielektrische Festigkeit isolierender Ionenkristalle".

[4] A. Benrath und J. Wainoff, ZS. f. phys. Chem. **77**, 257, 1911 (570 bis 800°); D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924 (20—500°); F. v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. **75**, 848, 1924; ZS. f. techn. Phys. **5**, 524, 1924 (630—790°); G. Tammann und G. Veszi, ZS. f. anorg. Chem. **150**, 355, 1926 (580—790°); T. E. Phipps, W. D. Lansing und T. G. Cooke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926 (280—780°).

[5] Braunbek begründet diese Beschränkung mit der Erwartung, daß man die Verhältnisse im Gitter bei tiefen Temperaturen jedenfalls eher durch „grobe Näherungen" beschreiben können wird, als bei hohen Temperaturen. Dies ist gewiß zuzugestehen, aber von der Anwendung einer Gittertheorie des Schmelzens, wie sie Braunbek vornimmt, mußte doch wohl gerade das Gegenteil zu verlangen sein!

als Funktion der absoluten Temperatur dargestellt. Das von v. Seelen gezeichnete ($\log k . 1/T$)-Diagramm läßt aber bereits systematische Abweichungen bei höheren Temperaturen erkennen, welche von der Art sind, daß in einem größeren schmelzpunktnahen Temperaturgebiet wiederum eine van 't Hoffsche Formel (1) gültig ist, aber mit größeren Konstantenwerten A und B als bei den tieferen Temperaturen. Diese Feststellung wird insbesondere von den über große Temperaturgebiete erstreckten neueren amerikanischen Messungen bestätigt. Sie gilt, wie sich zeigte, für ganz beliebige feste Ionenleiter. Die entsprechende Leitfähigkeitsformel ist von der Gestalt

$$k = A_{\mathrm{I}} . e^{-B_{\mathrm{I}}/T} + A_{\mathrm{II}} . e^{-B_{\mathrm{II}}/T}, \tag{2}$$

wobei die Verhältnisse der A- und B-Konstanten trotz großer Unterschiede in den Absolutwerten für die zwölf untersuchten Kristalle praktisch übereinstimmende Werte besitzen:

$$A_{\mathrm{II}}/A_{\mathrm{I}} \sim 10^6, \qquad B_{\mathrm{II}}/B_{\mathrm{I}} \sim 2 - 2{,}5. \tag{3}$$

Diese überraschende Gesetzmäßigkeit zeigt, daß (2) keine Interpolationsformel sein kann, sondern einen bestimmten physikalischen Sinn besitzt. Vergleicht man die Konstantwerte für Einkristalle verschiedener Herkunft, erstarrte Schmelzen und aus Pulvern gepreßte Pastillen, so erweisen sich B_{I}, B_{II} und A_{II} praktisch als unveränderlich, wogegen A_{I} mit den Abweichungen vom regelmäßigen Einkristallbau zunimmt. Die Einkristallmessungen von Phipps, Lansing und Cooke ergeben für Steinsalz etwa

$$k = 0{,}42 . e^{-10\,300/T} + 3{,}5 . 10^6 . e^{-23\,600/T}. \tag{4}$$

Für Pastillen findet sich anstatt $A_{\mathrm{I}} = 0{,}42$ etwa $A_{\mathrm{I}} = 0{,}62$, während der offenbar ausgezeichnete Kristall v. Seelens etwa $A_{\mathrm{I}} = 0{,}055$ besaß.

Aus den Überführungsmessungen v. Seelens ist zu schließen, daß beide Boltzmann-Glieder von (4) zu der bekannten einseitigen Na-Ionenwanderung des Steinsalzes gehören. Es muß sonach mindestens zwei verschieden stark gebundene Na-Ionensorten im Kristall geben, wovon — nach Ausweis des Verhältnisses $A_{\mathrm{II}}/A_{\mathrm{I}}$ — die schwerer ablösbaren Ionen in wesentlich größerer Menge vorhanden zu sein scheinen. In Übereinstimmung mit der Variabilität von A_{I} muß man daraufhin die leichter ablösbare Ionensorte mit „Lockerionen" identifizieren, die schwerer ablösbare Sorte mag den Gitterionen entsprechen. Auf weitere Gründe, welche die erstgenannte Zuordnung bestätigen, die zweitgenannte wahrscheinlich machen, sei hier nicht näher eingegangen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß die Fortbewegung der schwerer ablös-

baren Ionensorte trotz ihrer wahrscheinlichen Identität mit den Gitterionen noch keineswegs in den ideal gebauten Gittergebieten vorsichzugehen braucht; die beiden Verhältniszahlen (3) machen es vielmehr wahrscheinlich, daß diese Ionen sich ebenso wie die Lockerionen längs der Abweichungen vom Idealgitterbau fortbewegen und im Gitter keine größeren Strecken zurücklegen.

Wir haben somit gezeigt, daß die elektrolytische Kristalleitung tatsächlich — bei Steinsalz zumindest unterhalb 400° C — auf einem Lockerstellenmechanismus beruht. Demgegenüber hat Braunbek auf Grund gittertheoretischer Betrachtungen für das Leitvermögen des Steinsalzes die Temperaturformel

$$k \sim 0{,}3 \cdot e^{-10400/T} \tag{5}$$

zu begründen gesucht. Man muß zugeben, daß die ermittelten Konstanten, wenn sie als zuverlässig gelten dürften, den im ersten Gliede von (4) auftretenden erstaunlich nahekommen. Das Vorhandensein des zweiten, bei Braunbek noch unbekannten Gliedes in (4) wird dem scheinbar glänzenden Erfolg der gittertheoretischen Rechnung jedoch zur Katastrophe: offenbar dürfte es bestenfalls dieses zweite Glied sein, das von der gittertheoretischen Betrachtung erfaßt werden könnte. Hier aber ist der numerische Mißerfolg ein offenkundiger.

2. Die Tragweite der gittertheoretischen Folgerungen. a) Der Mechanismus. Die Hauptschwierigkeit des „Platzwechsel"-mechanismus der Stromleitung im Idealkristall besteht darin, wie man es ermöglichen soll, daß die Ionen einseitige Verschiebungen mitmachen, ohne daß es zur Bildung von Lücken oder Verdichtungen im Kristallbau kommt. Daß es sich nicht um die Bewegung gittergeometrisch ausgezeichneter Ionenkolonnen handeln kann, welche von Elektrode zu Elektrode reichen, hat bereits v. Hevesy gezeigt. An Stelle der geradlinigen Kolonne kann man aber natürlich auch an eine beliebig gestaltete Ionenkette denken, welche so beschaffen ist, daß jedes auf einen Nachbarplatz übergehende Ion seinen dortigen Nachbar in irgend einer Richtung verdrängt, gleichzeitig aber durch einen Hintermann ersetzt wird. Man könnte zunächst daran denken, dies für die Vorstellung anzusehen, welche Braunbek zugrunde legt. Ihre konsequente Durchführung läßt erkennen, daß die Schwierigkeiten der Gittertheorie hier ganz erhebliche sind. Da jedes Ion der Kette als gleichberechtigt angesehen werden muß, darf man nicht vorschreiben, daß irgend ein bestimmtes Ion die ruckartige Fortbewegung der Kette in Gang bringt, sobald die ther-

mischen Schwankungen ihm allein eine gewisse Schwellenwertenergie vermittelt haben. Jedes Ion der durch den ganzen Kristall erstreckten Kette müßte diese Energieschwelle zu leisten vermögen. Für die mittlere Anzahl der Ionen, deren Energie die angenommene Schwelle übertrifft, wird nun die Boltzmannsche Formel angesetzt, welche nur bei zufälliger raumzeitlicher Verteilung der Energieschwankungen sinnvoll ist. Nach Braunbeks Ansätzen könnte es dann ebensoviele wandernde Ionenketten geben, als die Boltzmann-Formel an energiereichen Einzelionen zur Verfügung stellt. Oder sollte man annehmen, daß die Gesamtzahl der Boltzmann-Einzelionen auf eine geringere Anzahl durchlaufender Ionenketten zu verteilen ist? Indem bei Braunbek jeder als energetisch möglich bezeichnete Platzwechsel der Boltzmann-Ionen im Selbstdiffusionsfalle nach Ablauf einer Ionenschwingungsdauer als tatsächlich eintretend gerechnet wird, erscheint diese Alternative abgelehnt. Andererseits wäre sie aber bei der Ermittlung des Leitvermögens im elektrischen Felde zugrunde gelegt, wenn bei der Bilanz des Ladungstransportes durch einen Würfelflächenquerschnitt nur die Platzwechsel der in den anliegenden Netzebenen vorhandenen Boltzmann-Ionen in Rechnung gestellt werden, nicht aber Beiträge der Ionenketten, welche durch alle übrigen Boltzmann-Ionen des Kristalls in Bewegung versetzt werden.

Selbst wenn von den genannten Schwierigkeiten und Widersprüchen abgesehen wird, überzeugt man sich leicht, daß beide skizzierten Auslegungen der Braunbekschen Ansätze — die beiden einzigen, welche eine dauernde Konservierung des Idealgitters zulassen — mit Notwendigkeit zu unannehmbaren weiteren Folgerungen führen; man gelangt nämlich zu einer Abhängigkeit der Leitfähigkeit entweder vom Elektrodenabstand (die Ionenketten bestehen aus lauter Boltzmann-Ionen) oder vom Kristallvolumen (jedes Boltzmann-Ion bringt eine eigene Kette in Gang).

Eine reine Idealgittertheorie der Ionenleitfähigkeit ist nach dem Gesagten überhaupt undurchführbar. Für eine konsequente Rechtfertigung der Braunbekschen Rechnungen ist daher eine Annahme wesentlich, welche Abweichungen vom Idealgitter zuläßt[1]. Ein Ion, welches

[1] Diese ausdrückliche Feststellung scheint notwendig, da Herr Braunbek in seiner Arbeit allgemein betont (S. 686), daß seine Betrachtungen von der (Ideal-) Gittertheorie ausgehen und ohne Benutzung eines Frenkelschen „Zwischengitterraumes" durchführbar sind. Der Verfasser hat daher zunächst geglaubt, die Braunbekschen Überlegungen allein auf Grund der vorstehend im Texte be-

durch die thermischen Schwankungen zum Verlassen seines Gitterplatzes befähigt wird — Boltzmann-Ion — soll sich durch eine besondere Art von Platzwechsel zunächst an einen Ort in der Nachbarschaft begeben können, welcher inmitten entgegengesetzt geladener Gitterionen gelegen ist und sonst unbesetzt bleibt; nach einer endlichen Verweilzeit von der Größenordnung einer Ionen-Schwingungsdauer der ungestörten Gitteranordnung soll das überschüssige Ion die Fähigkeit gewinnen, ein beliebiges von den nächst benachbarten gleichnamigen Ionen von seinem Gitterplatze zu verdrängen, wodurch letzteres zum Boltzmann-Ion wird, sich auf einen Nicht-Gitterplatz zwischen ungleichnamigen Ionen begibt usf. Man sieht, daß dieses Bild nichts anderes als eine spezielle Ausführung der Frenkelschen Vorstellung eines „Zwischengitterraumes" darstellt[1]: das Boltzmann-Ion besetzt eine „irreguläre Gleichgewichtslage" von endlicher Lebensdauer auf einem „Zwischengitterplatz" und verdrängt schließlich ein Gitterion, welches sich nun seinerseits auf einen „Zwischengitterplatz" begibt. Es mag plausibel erscheinen, daß eine direkte Fortbewegung desselben Ions von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz nicht in Betracht kommt; die Annahme, daß alle Übergangsprozesse innerhalb einer Schwingungsdauer und nach allen Richtungen gleichwahrscheinlich eintreten, kann aber wohl nur zu einem oberen Grenzwert für die Ionenbeweglichkeit führen. Das primäre, von seinem Gitterplatz abgewanderte Boltzmann-Ion läßt ja jetzt hinter sich eine Lücke im Gitter zurück, und es ist naheliegend, für das Zurückgehen in die alte Gitterlage eine größere Wahrscheinlichkeit anzunehmen, als für die Verdrängung eines fremden Gitterions. Die genaue numerische Festlegung der Konstanten A in (1) bzw. (5) kann daher keine Beweiskraft für sich in Anspruch nehmen, auch wenn der Mechanismus als solcher unbestritten bleibt. Dies aber ist schwierig, wenn man bedenkt, daß die meisten, insbesondere die einfacheren Gitter als dichteste Kugelpackungen gedeutet werden können und die Zwischengitterplätze von ebenso ausgedehnten Teilchen besetzt werden sollen, wie jene, welche das Gitter zusammensetzen. Der Umstand, daß sich der Zwischengitter-Aufenthalt

---

sprochenen Idealgitter-Auslegungen schärfer fassen zu dürfen. Erst der im Anschluß daran entstandenen brieflichen Diskussion mit Herrn Braunbek dankt der Verfasser die im Texte nachfolgend wiedergegebene genauere Schilderung des von Braunbek tatsächlich vorausgesetzten Mechanismus und die Möglichkeit seiner kritischen Bewertung. Der Verfasser möchte Herrn Braunbek hierfür auch an dieser Stelle seinen besten Dank sagen (Zusatz bei der Korrektur).

[1] J. Frenkel, l. c.

elektrostatisch für punktförmige Ionen rechtfertigen läßt[1], vermag solche Bedenken nicht zu entkräften. Die Existenz des Frenkelschen „Zwischengitterraumes" bleibt auch in der Braunbekschen Spezialisierung unwahrscheinlich — außer wenn man seine Verwirklichung von vornherein in den Abweichungen vom idealen Kristallgitter erblickt[2].

b) Die Schwellenenergie. Zur Festlegung der Mindestenergie, welche ein Ion besitzen muß, damit es seinen Posten im Gitter verlassen kann, beruft sich Braunbek auf eine frühere Untersuchung, bei welcher eine sehr weitgehend schematisierte Platzwechselbewegung mit dem Schmelzvorgang des Kristalls in Verbindung gebracht wird[1]. Als wesentlichste Erkenntnis dieser sehr beachtenswerten Überlegungen möchten wir ansehen, daß jene Platzwechselbewegung für eine mit der Gesamtzahl aller Kristallbausteine vergleichbare Anzahl niemals gleichzeitig eintreten kann, da das Schmelzen bereits bei geringeren Energieinhalten vor sich geht. Die Platzwechselarbeit pro Ion ist daher größer als die Schmelzwärme — eine Folgerung, welche sich für beide in der empirischen Leitfähigkeitsformel (4) auftretenden Energieschwellen bestätigt findet; dies widerlegt zugleich die Frenkelsche Erwartung, daß Platzwechselarbeit und Schmelzwärme miteinander identisch wären.

Die Schmelztheorie Braunbeks ergibt zwei quantitativ auswertbare Beziehungen, welche die erwähnte „Platzwechselarbeit" mit der Schmelztemperatur und der Schmelzwärme verknüpfen. Indem Braunbek die Platzwechselarbeit der gesuchten Energieschwelle gleichsetzt, berechnet er aus der Schmelztemperatur des Steinsalzes hierfür in Graden

$$B = 10400, \tag{6a}$$

welcher Zahlenwert in die theoretische Leitfähigkeitsformel (5) eingesetzt wird. Die Braunbeksche Schmelztheorie läßt nun keinen Anhaltspunkt für eine theoretische Bevorzugung des Zusammenhanges zwischen Platzwechselarbeit und Schmelzpunktstemperatur erkennen, — es muß also möglich und gestattet sein, die Schwellenenergie auch aus der empirischen Schmelzwärme des Steinsalzes abzuleiten. Nach den Angaben von Braunbek[3] findet man hierfür

$$B = 13200. \tag{6b}$$

Der Unterschied beträgt über 20 %. Da die Zahlen (6a) und (6b) untereinander gleichberechtigt sind, erscheint die Bevorzugung von (6a) will-

[1] W. Braunbek, ZS. f. Phys. **38**, 549, 1926.
[2] A. Smekal, ebenda **36**, 288, 1926, S. 290, Anm. 1.
[3] Ebenda **38**, 549, 1926, Gleichung (12) und Tabelle 1.

kürlich. Die in (5) eingesetzte B-Konstante ist ihrem genauen Werte nach also ebensowenig beweiskräftig wie die A-Konstante.

Wegen der verschieden großen Deformierbarkeit der Natrium- und Chlorionen ist vorauszusehen, daß die Platzwechsel-Energieschwellen für die beiden Ionenarten des Gitters verschieden sein müssen. Für die Braunbeksche Theorie des Schmelzvorganges kommt dieser Unterschied nicht wesentlich in Betracht, wohl aber für den Mechanismus der unipolaren Ionenleitung, wie kürzlich auch von Reis[1] hervorgehoben worden ist. Die Bevorzugung der Kationenwanderung beruht eben darauf, daß die zur Ablösung der Kationen zu überwindenden Energieschwellen in (2) kleiner sind als die entsprechenden Anionen-Ablösungsenergien. Aus der Bedingung experimentell unmerklicher Anionenwanderung findet man

$$B_{\mathrm{I,\,Cl^-}} \geqq 1{,}45\, B_{\mathrm{I,\,Na^+}}, \quad B_{\mathrm{II,\,Cl^-}} \geqq 1{,}35\, B_{\mathrm{II,\,Na^+}}.$$

Die aus der Braunbekschen Gittertheorie des Schmelzens abgeleiteten Größen (6a), (6b) würden also höchstens Mittelwerte von Anionen- und Kationen-Platzwechselarbeiten vorstellen können, über deren Bedeutung eine genauere Aussage nicht möglich ist.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß die numerische Übereinstimmung des von Braunbek errechneten Leitfähigkeitsausdruckes (5) mit dem ersten Teil der empirischen Darstellung (4) hinsichtlich beider Konstanten als zufällig angesehen werden muß, da die letzteren nicht ausreichend begründet sind. Daraus folgt zunächst, daß die erwähnte genaue Übereinstimmung an sich als ein etwaiges Bedenken gegen die oben vorgeschlagene Deutung von (4) nicht in Betracht kommen könnte. Weiterhin entnimmt man unmittelbar die Aussichtslosigkeit einer gittertheoretisch begründeten numerischen Wiedergabe des zweiten, der Gitterstruktur näherstehenden Termes der empirischen Leitfähigkeitsformel (4), solange von den bisherigen Ansätzen ausgegangen wird[2].

3. Die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Feldstärke. Eine von Braunbek nicht in Betracht gezogene Prüfungsmöglichkeit seiner Leitfähigkeitsrechnungen liefert die Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens. Nach Analogie mit den bisher untersuchten elektrolytischen Leitern muß man erwarten, daß die Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles bis zu seiner Durchschlagsfeldstärke von etwa

[1] A. Reis, ZS. f. Phys. **44**, 353, 1927.

[2] Über einen Versuch zu einer andersartigen Benutzung der Braunbekschen Betrachtungen vgl. man die demnächst in der ZS. f. techn. Phys. erscheinende ausführliche Veröffentlichung des Verfassers (Zusatz b. d. Korrektur).

$2 \cdot 10^5$ Volt/cm auf etwa das 10- bis 20fache ansteigt. Aus den Braunbekschen Rechnungen jedoch würde folgen, daß das Ohmsche Gesetz noch bei der genannten Durchschlagsfeldstärke praktisch erfüllt wäre[1]. Der Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung erscheint hier völlig unüberbrückbar, weil der ganz unzulängliche Feldstärkeneinfluß nach Braunbek ausschließlich in der Temperaturabhängigkeit zur Geltung kommen sollte, wogegen die bisher bekannten Tatsachen an Ionenleitern einen ebenfalls maßgebenden, temperaturunabhängigen Einfluß des Feldes ergeben haben, durch welchen die Konstante A in (1) bzw. A_I in (2) verändert wird. Der Lockerstellenmechanismus der Ionenleitung ist demgegenüber imstande, eine zwangläufige Begründung für das Vorhandensein beider Einflüsse zu liefern, welche auch größenordnungsmäßig erfolgreich ist[2].

Wien, 4. Oktober 1927.

---

[1] W. Braunbek, ZS. f. Phys. **44**, 684, 1927; vgl. S. 693, insbesondere Anm. 1.
[2] A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. 1927.

Über die Bandenabsorption und Fluoreszenz des Cadmiumdampfes.

Von **A. Jabłoński** in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1927.)

Es wird die Existenz einer Absorptionsbande des Cd-Dampfes im fernen Ultraviolett nachgewiesen, die das Erregungsgebiet der Linienfluoreszenz (des Tripletts $2\,^3P_{1,1,2} - 2\,^3S$) und der im Gebiet dieser Absorptionsbande gelegenen Fluoreszenzbande ist. Es wird ferner das Erregungsgebiet der Resonanzlinie $1\,^1S - 2\,^3P_1$ untersucht und festgestellt, daß die Bandenemission nicht stets von der Aussendung der Resonanzlinie begleitet ist. Eine Interpretation der Ergebnisse wird vorgeschlagen.

§ 1. **Einleitung.** Die bis jetzt bekannten Arten der Fluoreszenz[1] des Cd-Dampfes lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

	Linienfluoreszenz	Bandenfluoreszenz
Die Fluoreszenz, welche im Anregungsgebiet liegt.	1. Resonanzstrahlung[2]. 2. Füchtbauereffekt[3]. 3. Linienfluoreszenz, welche bei Bestrahlung mit dem Lichte fremder, im Gebiet der Absorptionsbande gelegener Spektrallinien entsteht. (Reemission fremder Spektrallinien)[1 3].	4. Die Bandenfluoreszenz, welche im Gebiet der Absorptionsbanden liegt[1 4]. (Die Bande bei der Resonanzlinie 2289 Å von 2260 Å bis 3050 Å und die schmale Bande bei der Resonanzlinie 3261 Å.)
Die Fluoreszenz, welche außerhalb des Gebietes der Erregung liegt.	5. Linienfluoreszenz, welche außerhalb des Erregungsgebietes liegt. [Z. B. die Emission des ersten Tripletts der zweiten Nebenserie ($2\,^3P_{2,1,2} - 2\,^3S$), Resonanzlinie ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) des ersten Tripletts der ersten Nebenserie und einiger anderen.]	6. Die sichtbare Fluoreszenzbande (von 5100 Å bis 3800 Å)[5].

Es ist nur eine Art von Absorptionsbanden bekannt, die mit den beiden Resonanzlinien ($1\,^1S - 2\,^1P$) — 2288,79 Å und ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) — 3261,17 Å verbunden sind.

Besonders bemerkenswert ist die von Kapuściński, und unabhängig von A. D. Power entdeckte Linienfluoreszenz; man beobachtet nämlich

[1] Alle Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen der Fluoreszenz des Cd-Dampfes sind in Abhandlungen von W. Kapuściński (Bull. de l'Acad. Pol. 1927 und C. R. Soc. Pol. de phys. **8**, 5, 1927) zusammengefaßt.

[2] A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1924.

[3] W. Kapuściński, Nature **116**, 863, 1925; ZS. f. Phys. **41**, 214, 1927; A. D. Power, Phys. Rev. **26**, 762, 1925.

[4] St. van der Lingen, ZS. f. Phys. **6**, 403, 1921.

[5] W. Kapuściński, Nature **116**, 170, 1925 und C. R. Soc. Pol. de phys. **5**, 57, 1925.

bei Erregung mit Linien fremder Spektren das Auftreten einiger Cd-Linien in den Fluoreszenzspektren, z. B. des ersten Tripletts der zweiten Nebenserie [$(2^3P_0 - 2^3S) - 4678{,}4$ Å, $(2^3P_1 - 2^3S) - 4800{,}1$ Å und $(2^3P_2 - 2^3S) - 5086{,}1$ Å].

In einigen Fällen ließ das Einbringen einer 2 cm dicken Quarzplatte in den Weg des Erregungsbündels oder eine Veränderung der Fokussierung dieser Strahlen die Linienfluoreszenz völlig verschwinden; das brachte Herrn Kapuściński auf den Gedanken, daß diese Fluoreszenz wenigstens zum Teil im fernen Ultraviolett erregt wird. Als Resultat vorliegender Untersuchungen wurde die Existenz einer im fernen Ultraviolett gelegenen Absorptionsbande nachgewiesen, welche sowohl für die Linienfluoreszenz als auch für die im genannten Gebiet liegende Fluoreszenzbande verantwortlich ist. Diese Bande hat einen anderen Charakter als die bis jetzt im Cd-Dampf bekannten, sie ist nämlich mit keiner Absorptionslinie verbunden[1].

§ 2. Experimentelles. Die Quarzgefäße (meist in Cylinderform mit plangeschliffenen Fenstern) waren in der früher von W. Kapuściński[2] angewandten Weise vorbereitet. Um die Wände des Gefäßes von den adsorbierten Gasen zu befreien, wurde das Gefäß einige Tage lang im elektrischen Ofen bis zu 700 bis 800° C erhitzt und gleichzeitig unter hohem Vakuum gehalten, indem die ausgeschiedenen Gase in kurzen Zeitabschnitten sorgfältig abgepumpt wurden. Nachher wurde etwas Cadmium (purissimum von Kahlbaum, dreifach im Vakuum destilliert) hineindestilliert; es wurden dabei alle Vorsichtsmaßregeln getroffen[3]. Das Gefäß, das durch eine Sauerstoff-Leuchtgasflamme abgeschmolzen wurde, wurde zwecks Untersuchung der Absorption und Fluoreszenz in einen elektrischen Ofen gebracht, der bis etwa 1000° C erhitzt werden konnte. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements (Platin und eine Platin-Rhodiumlegierung) gemessen.

Das von einem kondensierten Funken ausgestrahlte Fluoreszenz erregende Lichtbündel durchsetzte das Quarzgefäß in der Achsenrichtung. Der Raumwinkel des Spektrographenobjektivs, dessen Achse unter rechtem Winkel zur Richtung des Lichtbündels aufgestellt war, schloß die planparallelen Fenster, die außerdem noch durch die Wände des Ofens ab-

[1] Im Spektrum des Cd-Funkens erscheint im Gebiet der maximalen Absorption der genannten Bande nur eine schwache Linie λ 2116 Å, die noch keiner Serie zugeordnet worden ist, und die, soweit bekannt, in Absorption nicht erscheint.

[2] l. c.

[3] Siehe Kapuściński, l. c.

geschirmt waren, nicht ein. Auf diese Weise waren die Reflexstörungen auf ein Minimum herabgedrückt. Zur Untersuchung der Absorption und Fluoreszenz im fernen Ultraviolett wurden die Platten für das genannte Gebiet nach der Methode[1] von Duclaux und Jeantet sensibilisiert. Diese Methode beruht bekanntlich auf dem Überziehen der photographischen Emulsion mit einer dünnen Schicht eines Transformatorenöls. Die Strahlen, welche keine Schwärzung der unsensibilisierten Platte infolge starker Absorption der Gelatineschicht hervorrufen können, erregen dennoch die blaue Fluoreszenz des Transformatorenöls, welche dann die Schwärzung an der betreffenden Stelle bewirkt. Das Baden der Platten in einer stark verdünnten Lösung des Öls in Benzin ermöglichte sehr dünne und gleichmäßige Schichten des Transformatorenöls zu erhalten.

§ 3. Die Absorptionsbande. Bei den Untersuchungen der Absorption wurde als Untergrund das Licht von Cu–Ni- oder Ag–Cu-Funken verwendet, weil diese Quellen im fernen Ultraviolett verhältnismäßig linienreiche Spektren haben (siehe Fig. 1 b). Die Beobachtungen wurden bei Temperaturen von 500 bis 800° C ausgeführt. Die 5 cm dicke Dampfschicht beginnt bei 700° C das Gebiet 2000 Å bis 2125 Å merklich zu absorbieren. [Die Absorptionsbande (I), die sich an die Resonanzlinie $1\,^1S - 2\,^1P$ anschließt, erscheint schon bei niedrigeren Temperaturen.] Die Fig. 1 a stellt eine Aufnahme des Absorptionsspektrums des Cd-Dampfes bei der Temperatur 700° C dar. Wir sehen hier außer der stark entwickelten, schon früher bekannten Bande I eine schmale Bande II. Das Absorptionsmaximum liegt ungefähr bei 2112 Å bis 2116 Å. Die Bande erstreckt sich nach kürzeren Wellen bis zur Quarzdurchlässigkeitsgrenze; aus Gründen, welche im nächsten (§ 4) Paragraphen besprochen werden, können wir feststellen, daß die Bande bis 1990 Å reicht. Als langwellige Grenze der intensiven Absorption könnte man etwa 2140 Å angeben. Eine Beobachtung von Kapuscinski, der eine 60 cm lange Absorptionsröhre benutzte, bestätigte nicht nur die obigen Resultate, sondern zeigte auch, daß die Bande bis zu 2150 Å reicht. Man kann schwache Spuren der sichtbaren Fluoreszenz des Cd-Dampfes bei mono-

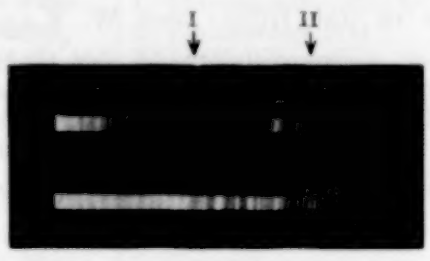


Fig. 1.

[1] Journ. de phys. **2**, 156, 1921.

chromatischer Erregung durch die Cd-Linie 2195 Å[1] beobachten. Das dürfte wohl darauf hinweisen, daß das Licht dieser Wellenlänge durch den Cd-Dampf absorbiert wird.

§ 4. Die Fluoreszenzbande. Bei Bestrahlung des Cd-Dampfes mit dem Lichte eines Cu-Funkens erhielt man bei der Aufnahme des Fluoreszenzspektrums schwache Spuren einer Bande im Gebiet von 2130 Å. Die geringe Intensität dieser Fluoreszenzbande verursachte bedeutende Schwierigkeiten bei ihrer weiteren Erforschung derselben. Da die verhältnismäßig dicke Quarzschicht der benutzten Linsen die Intensität kurzer Wellen, welche die Fluoreszenz dieser Bande erregten, bedeutend schwächen konnte, wurden die Linsen beseitigt. Der Funken wurde bis zur Ofenöffnung, welche gleichzeitig als Beleuchtungsdiaphragma diente, herangeschoben. Andererseits gelang es, durch Verwendung der auf äußerstes Ultraviolett sensibilisierten Platten die Schwärzung bedeutend zu verstärken und die Expositionszeit zu verkürzen (von 14 h bis 2 h 30 m).

Fig. 2.
a Sichtbare Fluoreszenzbande.
b Resonanzlinie 3261 Å.
c Fluoreszenzbande im Ultraviolett (2260 Å bis 3050 Å).
d Fluoreszenzbande im fernen Ultraviolett.

a) Erregungsgebiet. Am stärksten wird die Bande durch das Licht solcher Wellen erregt, welche ein reiches Spektrum im Gebiet 2110 Å bis 2130 Å, d. h. im Bereich starker Absorption der in § 3 besprochenen Absorptionsbande haben (Cu-, Ni-, Ag-Funken, schwächer Cd-, Zn- und Al-Funken). (H. Kapuscinski zeigte, daß neben der sichtbaren, auch diese Bande im Spektrum der elektrodenlosen Entladung bei der Temperatur 500° C des Cd-Dampfes entsteht; die ultraviolette v. d. Lingensche Bande erscheint nicht.) Die Fig. 2 stellt eine Aufnahme des Fluoreszenzspektrums des Cd-Dampfes bei Erregung mit dem Lichte eines Cu-Funkens dar. *a* und *c* sind stark überexponierte Banden der sichtbaren und der ultravioletten Fluoreszenz, *b* ist die Cd-Resonanzlinie ($1\,^1S - 1\,^3P_1$) und die an diese Linie anschließende schmale Fluoreszenzbande; *d* ist die neue Bande. Da der Al-Funke im Gebiet von 2000 Å bis 2200 Å nur sehr schwache Linien liefert, kann die Fluoreszenz nur durch die Linie 1990 Å und eventuell durch noch kürzerwellige Linien, z. B. 1930 Å, angeregt werden. Daraus können wir schließen, daß die Absorptionsbande sich wenigstens bis 1990 Å

[1] Kapuscinski, Bull. de l'Acad. Pol. 1927.

erstreckt. Wenn wir die hier mitgeteilten Resultate mit den in früheren Arbeiten[1] beschriebenen vergleichen, können wir schließen, daß die kürzeren Wellen (z. B. 1990 Å) die genannte Fluoreszenzbande relativ schwach anregen, bedeutend stärker dagegen die Linienfluoreszenz. Ein umgekehrtes Verhalten beobachten wir bei der Erregung mit längeren Wellen.

b) Das Temperaturgebiet, in welchem die Fluoreszenz beobachtet wurde. Die Fluoreszenzaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen[2] des Cd-Dampfes zeigten, daß das Temperaturgebiet, in welchem die im fernen Ultraviolett liegende Fluoreszenz entsteht, sehr eng ist. Bei 500° C macht sich die Fluoreszenz noch nicht bemerkbar, wahrscheinlich, weil die Absorption des Erregungslichtes noch zu schwach ist. Andererseits verschwindet die Fluoreszenz schon bei 800° C[3]. Die Fluoreszenzbande tritt bei 600 bis 700° C deutlich hervor; am stärksten ungefähr bei 620 bis 630° C, wenn auch die Absorption noch sehr schwach ist (siehe § 3). Die Erklärung des Verschwindens der Fluoreszenzbande bei höheren Temperaturen kann man nur teilweise in der Absorption des Fluoreszenzlichtes durch den Cd-Dampf suchen. Der Hauptgrund ist anscheinend die Verschiebung der Ausbeute der Fluoreszenz zugunsten der Linienfluoreszenz[4].

c) Die Gestalt der Bande. Um die Gestalt der Bande zu bestimmen, wurde die Platte mittels eines selbstregistrierenden photoelektrischen Mikrophotometers von Koch und Goos ausphotometriert, indem man 52fache Vergrößerung anwandte.

Die Untersuchung der Photometrierungskurve zeigte, daß die Fluoreszenzbande sich von 2100 Å (ungefähr) bis zu 2144 Å erstreckt; das Intensitätsmaximum liegt bei 2128 Å, die Bande ist asymmetrisch; wir sehen einen ziemlich steilen Abfall der Intensität nach der Seite der längeren Wellenlängen und einen allmählichen nach der Seite der kurzen Wellenlängen. Die Gestalt der Kurve entspricht natürlich nicht der wahren Intensitätsverteilung, weil das Fluoreszenzlicht, eine Cd-Dampfschicht durchsetzend, teilweise absorbiert wird (und zwar am stärksten im kurzwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums). Um den Einfluß der

[1] Kapuściński, l. c.

[2] Der Dampf blieb immer gesättigt.

[3] Die Absorption wächst dagegen stetig.

[4] Das wäre im Einklang mit den Beobachtungen von Kapuściński: „Bei den höchsten Temperaturen (über 900° C) verwischen sich in hohem Grade die Differenzen in der Erregungsfähigkeit einzelner Quellen". (ZS. f. Phys. **41**, 217, 1927.)

Absorption auf die beobachtete Gestalt der Fluoreszenzbande möglichst zu verkleinern, wurde das Erregungslichtbündel möglichst nahe der Wand, durch welche die Fluoreszenz photographiert wurde, durchgelassen.

Somit ist die Dicke der absorbierenden Cd-Dampfschicht auf ein Minimum reduziert.

§ 5. Die Linienfluoreszenz. a) Das sichtbare Triplett. Alle Funken, deren Licht (nach Kapuściński und Power) die Emission des sichtbaren Cd-Tripletts [5086,1 Å (2^3P_2—2^3S), 4800,1 Å (2^3P_1—2^3S), 4678 Å (2^3P_0 — 2^3S)] anregt, liefern intensive Linien im Gebiete der in § 3 besprochenen Absorptionsbande.

Eine Ausnahme schien der Cu-Funken zu bilden, welcher, wie Power behauptet[1], keine Linienfluoreszenz anregt (Cu-Funken zeigen

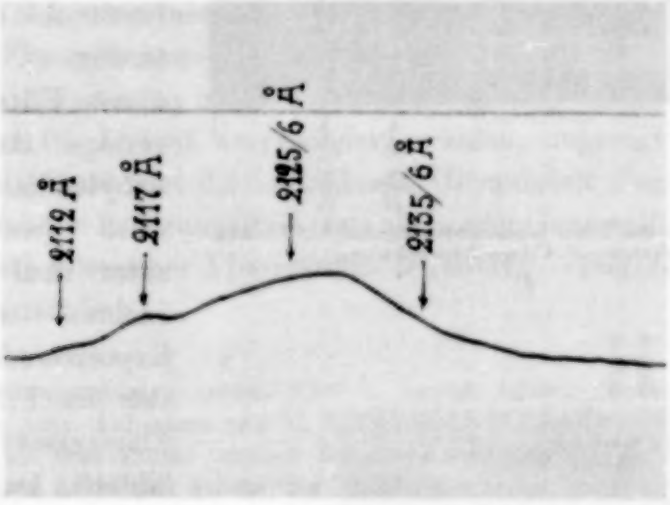


Fig. 3.

einige Linien, die im besprochenen Absorptionsgebiet liegen). Um dies Resultat zu prüfen, wurde eine Aufnahme des sichtbaren, mit einem Cu-Funken erregten Spektrums ausgeführt. Man erhielt, im Gegensatz zu Power, sehr deutlich das sichtbare Triplett. Damit wurde entschieden, daß alle (bis jetzt benutzten) Funken, welche Linien im besprochenen Gebiet liefern, die Linienfluoreszenz anregen.

Um zu beweisen, daß die Anwesenheit der im besprochenen Gebiet liegenden Linien zur Erzeugung des sichtbaren Tripletts in der Fluoreszenz unbedingt nötig ist, mußte man dies Gebiet aus dem anregenden Lichtbündel beseitigen. Es mußte also ein Filter gesucht werden, welches das Licht im Gebiet der benachbarten ultravioletten Bande (die Bande I,

[1] Power, l. c.

Fig. 1) beinahe nicht absorbiert und doch das Licht aus dem Gebiet der Bande (die Bande II, Fig. 1) im fernen Ultraviolett völlig beseitigt. Nach zahlreichen Vorversuchen wurde endlich ein Filter aus einer 0,2 mm dicken Schicht verdünnter Wasserlösung von Äthylendiamin, welche sich zwischen zwei mit Wachs verkitteten Quarzplättchen befand, verfertigt. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten[1] für 2144 Å (die langwellige Grenze der Bande im fernen Ultraviolett) zu 2288 Å (die kurzwellige Grenze der Bande im näheren Ultraviolett) ist gleich 81 : 3,7.

Solch ein Filter absorbiert, praktisch genommen, vollständig das Gebiet der Absorptionsbande im fernen Ultraviolett (2144 Å und kürzere Wellen), verhältnismäßig wenig dagegen das Gebiet der benachbarten Bande (2260 Å bis 3050 Å) (s. Fig. 4). Ein Nachteil dieses Filters ist seine geringe Haltbarkeit — Äthylendiamin zersetzt sich (wahrscheinlich unter dem Einfluß des Lichtes) während der Expositionszeit, wodurch sich im Filter von der Flüssigkeit freie Bläschen bilden. Das war jedoch kein Hindernis, um überzeugende Aufnahmen zu bekommen.

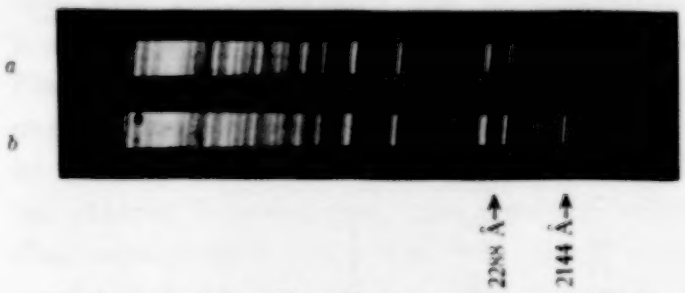


Fig. 4. *a* Durch das Filter hindurchgegangenes Cd-Funkenspektrum. *b* Cd-Funkenspektrum.

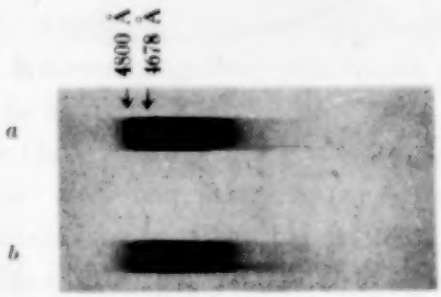


Fig. 5. *a* Fluoreszenzspektrum, Erregung: Cu-Fe-Funken. *b* Fluoreszenzspektrum, Erregung: durch das Filter gegangenes Licht des Cu-Fe-Funkens. Temperatur etwa 700° C.

Die Fig. 5 stellt uns zwei Aufnahmen von sichtbaren Fluoreszenzspektren dar. Auf der ersten Aufnahme, die ohne Filter erhalten wurde, sehen wir auf dem Grunde der Fluoreszenzbande zwei Linien des sichtbaren Tripletts (die dritte erscheint nicht wegen der geringen Plattenempfindlichkeit in diesem Spektralgebiete). Sie fehlen im zweiten Spektrum (*b*), welches mit demselben Funken, bei Zwischenschaltung des Filters, angeregt wurde (um die Schwärzung der kontinuierlichen Bande

[1] J. Bielecki et V. Henri, C. R. **156**, 1861 und Tables des Const. IV, 1 part, S. 345.

dabei nicht zu verändern, wurde die Expositionszeit auf das Dreifache vergrößert). Die Versuche[1] wurden bei verschiedenen Temperaturen (von 650° C bis nahe an 1000° C) mit demselben Erfolg wiederholt. Die Vermutung, daß der Erregungsmechanismus der Linienfluoreszenz bei höheren Temperaturen ein anderer als in niedrigerer Temperatur[2] ist (man meinte, daß man die Fluoreszenz des Tripletts im nahen Ultraviolett anregen könnte), ist heute schon nicht mehr aufrechtzuerhalten. Es kann also als festgestellt gelten, daß die Absorptionsbande, die sich von 2150 Å in der Richtung der kürzeren Wellen (bis unter 1990 Å) hinzieht, das Erregungsgebiet des sichtbaren Cd-Tripletts ist[3].

b) Die Resonanzlinie. Die Bandenfluoreszenz des Hg- wie auch diejenige des Cd-Dampfes sollte, wie es bisher schien, stets von der Emission der Resonanzlinie ($1\,^1S - 1\,^3P_1$) begleitet worden sein. Als man aber das Fluoreszenzspektrum photographierte, welches monochromatisch mit den Cd-Linien 2573 Å und 2749 Å, die durch einen Quarzmonochromator (C. Leiss) ausgesondert wurden, angeregt war, zeigte sich nur die sichtbare und die im näheren Ultraviolett liegende Bandenfluoreszenz (an die Erregungslinie anschließender langwelliger Teil der Bande von antistokesscher Fluoreszenz begleitet). Dagegen fehlte die Resonanzlinie gänzlich.

---

[1] Die Cd-Liniengruppe, etwa 2300 Å, erregt (durch Monochromator ausgesondert), wie eine Aufnahme von H. Kapuściński zeigte, das Triplett nicht. Das kann man als eine Stütze unserer Resultate ansehen.

[2] In einigen Arbeiten, welche die Linienfluoreszenz betreffen, war die Vermutung ausgesprochen, daß in hohen Temperaturen die Mg-Linie, λ 2800 Å, das Triplett anregt. Der jetzt angestellte Versuch zeigte, daß das Einschalten einer Uviolplatte (sie läßt die Welle λ 2800 Å hindurch) in den Weg des Lichtbündels das gänzliche Verschwinden des Tripletts bewirkt.

[3] Kurz nach dem Niederschreiben der vorliegenden Arbeit erschien eine Mitteilung über die Fluoreszenz des Hg-Dampfes von H. Niewodniczański (C. R. de S. de Soc. Pol. Phys. **3**. Heft 1, S. 31, 1927). Er beobachtete das Erscheinen im Fluoreszenzspektrum der Hg-Linie 4538 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S$) bei Anregung mit dem Lichte eines Al-Funkens. (Es ist das eine der Linienfluoreszenz des Cd-Dampfes analoge Erscheinung.) Bei Einschaltung eines Filters in den Weg der erregenden Strahlung (einer sich zwischen Quarzplatten befindenden 11 mm dicken Wasserschicht) verschwindet diese Linie in der Fluoreszenz. Der Verfasser erklärt das Erscheinen dieser Linie durch die Anregung des Atoms vom $2\,^1P$- zum $2\,^3S$-Zustand durch die Welle 12072 Å, welche nach seinen Vermutungen im Al-Spektrum existieren soll. (Die Untersuchungen von Paschen bestätigen die Existenz solcher Strahlung nicht.) Die Erklärung ist meiner Ansicht nach nicht genügend, denn solch ein Filter absorbiert nicht nur das Ultrarot, sondern auch das kürzest wellige Ultraviolett.

In Fig. 6 sieht man Aufnahmen eines durch die Cd-Linien 2573 Å monochromatisch angeregten, und eines mit dem vollen Licht eines Cd-Funkens angeregten Spektrums. Bei der Aufnahme II sehen wir die stark hervortretenden Banden der sichtbaren (*a*) und der im näheren Ultraviolett liegenden Fluoreszenz; es fehlt aber die Resonanzlinie[1], welche dagegen auf der Photographie I zu sehen ist (siehe ebenfalls Fig. 2, Erregung mit Cu-Funken). Die Untersuchungen von Kapusciński[2] zeigten, daß die Resonanzlinie intensiv bei der Anregung mit einer Liniengruppe ausgesendet ist, welche ungefähr bei 2300 Å liegt; wir sehen also, daß das Anregungsgebiet der Resonanzlinie von der langwelligen Seite von einer Linie, die kürzer als $\lambda = 2573$ Å ist, begrenzt ist; bekanntlich erreicht aber die langwellige Seite des Anregungsgebietes der Bandenfluoreszenz Wellen, die länger sind als λ 2800. (Die sichtbare Bande kann sogar mit längeren Wellen als λ 3100 Å angeregt werden.) Wir können also feststellen, daß die Anregungsgebiete der Bandenfluoreszenz und der Resonanzlinie verschieden sind. Offenbar ist die Resonanzlinie ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) auch im Gebiet der Tripletterregung erregt; es strahlt ja bekanntlich das aus dem $2\,^3S$- zum $1\,^1S$-Zustande zurückkehrende Atom nacheinander das Triplett ($2\,^3P_{0,1,2} - 2\,^3S$) und die Linie ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) aus.

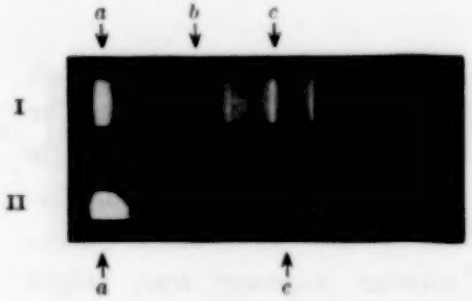


Fig. 6. *a* Sichtbare Fluoreszenzbande. *b* Resonanzlinie 3261 Å. *c* Die im näheren Ultraviolett liegende (v. d. Lingensche) Fluoreszenzbande. I. Erregung: Cd-Funken. II. Erregung: Cd-Linie 2573 Å (monochromatisch). Temperatur des Cd-Dampfes ungefähr 615° C.

§ 6. Diskussion. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate werfen ein gewisses Licht auf einige mit der Fluoreszenz verbundene Fragen.

Wir können vor allem feststellen, daß die Anschauung[3], daß die Bandenemission stets von der Aussendung der Resonanzlinie begleitet

---

[1] Kapusciński erhielt neuerdings eine Aufnahme des Fluoreszenzspektrums durch Anregung mit der Mg-Linie 2800 Å, die kaum sichtbare Spuren der Resonanzlinie neben sehr starken Banden zeigte. Es liegt nahe, die Entstehung der Resonanzlinie in diesem Falle einem anderen Mechanismus, z. B. den Stößen (die Temperatur war hier höher), und nicht der unmittelbaren optischen Erregung zuzuschreiben.

[2] l. c.

[3] P. Pringsheim, Handb. d. Phys. Phys. XXIII, S. 524.

wäre und daß die Intensitäten der Banden sich bei Veränderungen der Versuchsbedingungen parallel mit der Intensität der Resonanzlinie ändern, sich mit dem Experiment als unvereinbar erwies (wenigstens im Falle Cd-Dampfes). Gegenwärtig überwiegt die Anschauung, welche die Bandenfluoreszenz im Hg- und Cd-Dampf den unecht gebundenen zweiatomigen Molekeln zuschreibt. Solch einem Molekül wird die Fähigkeit, in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zu zerfallen, zugeschrieben. Da die Resonanzlinie nur bei Bestrahlung mit kürzeren Wellen als λ 2573 Å (etwa 2300 Å) merklich erregt wird, so kann man schließen, daß das Molekül Cd_2 nur bei Bestrahlung mit kürzeren Wellen als $\lambda = 2573$ Å zerfällt. Wenn die Absorption einer Welle, die der Bandenkonvergenzstelle[1] entspricht, auf das Molekül eine Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie überträgt[2], so sollte die Bestrahlung mit Licht des an die Bandenkonvergenzstelle anschliesenden Kontinuums den Zerfall des Moleküls hervorrufen. Die Erfahrungstatsachen weisen darauf hin, daß die Konvergenzstelle der Teilbanden, aus welcher der langwellige Teil der v. d. Lingenschen Bande (siehe z. B. Fig. 6*c*) besteht, zwischen 2573 Å und 2300 Å (etwa 2500 Å) liegt, und daß die Resonanzlinie nur oberhalb der Bandenkonvergenzstelle erregt wird[3], was mit der oben zitierten Anschauung im Einklang steht. [Die Entstehung der Resonanzlinie ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) bei Beleuchtung mit der Linie ($1\,^1S - 2\,^1P$) erklärt man bekanntlich auch durch Stöße zweiter Art, welche die erregten Atome vom Zustand $2\,^1P$ in $2\,^3P_1$ strahlungslos überführen (siehe z. B. für Hg-Dampf, J. Franck und P. Jordan, Anregung usw., S. 220); jedoch scheint uns diese Erklärung hier unnötig zu sein]. Im Gebiet der kontinuierlichen Absorption und Fluoreszenz beobachtet man ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei der Resonanzlinie ($1\,^1S - 2\,^1P$). Überdies liegt in der kurzwelligen Richtung die von uns beobachtete Absorptions- und Fluoreszenzbande.

Das Entstehen dieser Bande kann den Molekülen der Verbindungen des Cd mit Spuren von Verunreinigungen, die trotz der größten Sorgfalt nicht absolut zu vermeiden waren, nicht zugeschrieben werden.

---

[1] P. Pringsheim hat, worauf Kapuściński hinweist, die Banden zu Unrecht als Linien, welche von der Veränderung des Rotationszustandes stammen, behandelt. Anderer Meinung sind J. Franck und P. Jordan (vgl. die folgende Fußnote).

[2] J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926, S. 254.

[3] Die Teilbanden werden dagegen nur außerordentlich schwach oberhalb der Bandenkonvergenzstelle erregt.

Tatsächlich hätten wir schon bei niedrigeren Temperaturen einen ungesättigten Dampf der Beimischungen (schwer flüchtige Beimischungen wären unter den anliegenden Versuchsbedingungen ausgeschlossen), und wir könnten kein Ansteigen der Absorption mit der Temperatur erwarten. Demgegenüber konstatieren wir einen starken Anstieg der Absorption bei Erhöhung der Temperatur. Auch die Anwesenheit einer merklichen Menge Quecksilber scheint ausgeschlossen zu sein, denn dieses würde auf der Photographie bei diesen Temperaturen eine Absorptionslinie 2537 Å geben. Die Bande stammt also von reinem Cd-Dampf.

J. Franck, Kuhn und Rollefson[1] nehmen die Möglichkeit der Entstehung von einigen Absorptionsmaxima, welche dem Zerfall des Moleküls in verschieden energiereiche Atome entsprechen, im stetigen Absorptionsgebiet an. Sie bestätigten, daß im Falle einiger Halogenverbindungen der Unterschied in der Wellenlänge zweier beobachteter Absorptionsmaxima dem Energieunterschiede der Atome der Halogene im $1P_1$- und $1P_2$-Zustand entspricht. Die Annahme, daß der Entstehungsmechanismus der hier besprochenen Bande dem oben erwähnten analog ist, läßt sich nicht aufrechterhalten. Tatsächlich ist zur Dissoziation des Moleküls (die Dissoziationswärme des Cd_2 ist noch nicht bekannt; sie ist, wie es scheint, von derselben Größenordnung[2] wie die des Hg_2; die Dissoziationsenergie des Hg_2 (= 1,4 kcal/Mol) ist von Koernicke[3] bestimmt) und zur Anregung eines Quantensprunges von $1\,^1S$ auf $2\,^3S$* in einem der Atome eine größere Energie nötig, als der Lage der ultravioletten Absorptionsbande entsprechen dürfte. Wenn wir dagegen annehmen, daß die Anregung des Moleküls, in welchem sich eines der Atome in einem der $2\,^3P$-Zustände befindet, statthat, bekommen wir die Lage dieses Maximums, im Vergleich zur wirklichen Lage, sehr weit nach der langwelligen Seite verschoben. Die Erklärung des Zustandekommens der Fluoreszenzbande erscheint uns noch schwieriger. Darum müssen wir eine Erklärung auf einem anderen Wege suchen.

---

[1] J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

[2] Anmerkung bei der Korrektur. Jedoch scheinen die optischen Daten [die Bandenkonvergenzstelle (Franckscbe Methode), die langwellige Erregungsgrenze der Resonanzlinie (Tereninsche Methode) und die kurzwellige Erregungsgrenze der Teilbanden 2500 Å bis 3050 Å (Dymondsche Methode)] dafür zu sprechen, daß die Dissoziationsarbeit der Cd_2-Moleküle bedeutend höher ist (etwa 23 kcal/Mol).

[3] E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

* Die Übergänge aus anderen bekannten Bahnen sind wegen der Wellenlänge des absorbierten Lichtes ausgeschlossen.

Bekanntlich findet der unmittelbare Elektronensprung $1\,^1S$ auf $2\,^3S$ beim Stoß, z. B. beim Elektronenstoß, statt. Die Annahme, daß die Lichtabsorption in der Bande λ 2150 Å bis 1990 Å beim Zusammenstoß zweier Atome, also wenn der Übergang von $1\,^1S$ auf $2\,^3S$ möglich ist, stattfindet, scheint uns also natürlich zu sein[1].

Dies wäre eine Verallgemeinerung der Quasimoleküle-Hypothese von Born und Franck[2] auf die verbotenen Elektronensprünge. Diese Hypothese wollen wir nach dem Franck-Jordanschen Wortlaut wiedergeben[3]: „Zwei Atome, die mit größerer Relativenergie zusammenstoßen, vermögen im Augenblick des Stoßes Licht von solchen Frequenzen zu absorbieren, deren Quantum die Relativenergie der Atome zur Anregungsenergie des Moleküls ergänzt. Die durch Lichtabsorption hervorgerufene, mit einem Elektronenübergang gekoppelte Änderung der Schwingungsenergie eines Moleküls scheint somit nur unter ganz bestimmten Voraussetungen so große Werte anzunehmen, daß in einem Elementarakt Dissoziation erfolgen kann[4].“ Auf solche Weise bekommen wir kontinuierliche Banden der Absorption und der Fluoreszenz in der Nähe der Absorptionslinien.

Man darf vermuten, daß bei den Zusammenstößen die verbotenen Linien ebenfalls die Rolle von Absorptionslinien spielen können, namentlich, wenn die Energie der zusammenstoßenden Atome sehr bedeutend ist. Da zu der Anregungsenergie des Quasimoleküls außer der absorbierten Energie des Lichtquantes noch die relative kinetische Energie thermischer Bewegung der zusammenstoßenden Atome hinzukommt, so wird zum Übergang aus $1\,^1S$ auf $2\,^3S$ die Absorption eines energieärmeren Lichtquantes, als dem Elektronensprung $1\,^1S$ bis $2\,^3S$ entsprechen würde, ausreichen. (Solch ein Übergang dürfte der Absorption des Lichtes von der Wellenlänge λ 1942 Å entsprechen.) Wir können daher, wegen verschiedener relativer Energien zusammenstoßender Atome und ihrer Konfigurationen, eine verwaschene Bande erwarten, welche von 1942 Å nach der lang-

[1] Wir nehmen hier an, daß im Cd-Atom keine anderen Energiestufen außer den bekannten ($2\,^3P_{0,1,2}$ und $2\,^1P$) zwischen $1\,^1S$ und $2\,^3S$ existieren. Im Gebiet der maximalen Absorption liegt im Cd-Funkenspektrum eine Linie (λ 2116 Å), die nicht serienmäßig angeordnet ist; da sie nicht den Quantensprüngen zwischen genannten Energiestufen entsprechen kann, so kann sie, wenn unsere Annahme richtig ist, keine analoge Rolle für die Bande 2150 Å bis 2100 Å, wie die beiden Resonanzlinien für andere Banden, spielen. Vielleicht ist diese Linie eine Entartung dieser Bande.

[2] ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

[3] J. Franck und P. Jordan, l. c. S. 254.

[4] In dem oben von uns besprochenen Falle der Absorptionsbande müßten wir annehmen, daß bei jedem Absorptionsakt gleichzeitig die Dissoziation eintritt.

welligeren Seite verschoben ist. Wenn wir die mittlere relative Energie der zusammenstoßenden Atome, bei den in den Versuchen verwendeten Temperaturen berücksichtigen, so sollte das Bestrahlen mit Licht von der Wellenlänge 2030 Å bis 2040 Å zur ausgiebigen Anregung der Fluoreszenz des ersten Tripletts der II. Nebenserie und der Resonanzlinie ausreichen.

Daher können wir das Auftreten einer kontinuierlichen Absorptions- und Fluoreszenzbande erwarten, die an der langwelligen Seite an λ 2030 Å, 2040 Å anschließt. Dies wäre im Einklang mit den experimentellen Tatsachen. Schwieriger wäre die Erklärung der Verschiebung des Absorptionsmaximums nach der langwelligeren Seite (2112, 2116 Å) zu erbringen. Es müßte vielleicht eine größere Wirkung des Zusammenstoßes der mit größerer relativer Energie behafteten Atome angenommen werden[1]. Die größere Ausbeute der Anregung des sichtbaren Tripletts mit kürzeren Wellen (bei niedrigen Temperaturen) auf Kosten der Fluoreszenzbande 2150 bis 2100 Å, und das Steigen der Ausbeute der Anregung des Tripletts, bei längeren Wellen und bei höheren Temperaturen (wir haben ja einen Anstieg der relativen Energie der zusammenstoßenden Atome beim Anstieg der Temperatur) kann man jetzt leicht deuten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde die Existenz einer Absorptionsbande im Cd-Dampf nachgewiesen, welche sich nach der kurzwelligeren Seite von 2150 bis 1990 Å ausbreitet. Es wurde ihre Lage und Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen (bis 800° C) im gesättigten Cd-Dampf untersucht und ein stetiges und schnelles Steigen der Absorption bei der Temperaturerhöhung festgestellt.

2. Es wurde die Existenz einer mit der oben erwähnten Absorptionsbande verbundenen Fluoreszenzbande nachgewiesen. Die Fluoreszenzbande erstreckt sich von 2110 bis 2140 Å; das Intensitätsmaximum liegt ungefähr bei 2128 Å.

3. Die Fluoreszenzbande tritt bei Temperaturen von 600 bis 700° C auf.

4. Die genannte Fluoreszenzbande wird am stärksten durch Funken, welche intensive Linien im Gebiet 2110 bis 2126 Å liefern, angeregt. Diese Fluoreszenzbande wird auch durch kürzere Wellen (z. B. 1990 Å), aber schwächer angeregt.

---

[1] Im Zusammenhang hiermit steht vielleicht, daß diese Bande sich bei höheren Temperaturen zur benachbarten ultravioletten Bande (2260 bis 3050 Å) entwickelt.

5. Es wurde nachgewiesen, daß das Anregungsgebiet des ersten Tripletts der zweiten Nebenserie die erwähnte Absorptionsbande ist. Kürzere Wellen regen das Triplett ausgiebiger an als die Fluoreszenzbande.

6. Beim Steigen der Temperatur des gesättigten Cd-Dampfes wächst die Ausbeute der Anregung des Tripletts auf Kosten der Anregung der Bandenfluoreszenz im fernen Ultraviolett.

7. Es wurde nachgewiesen, daß das Gebiet der Anregung der Resonanzlinie mit dem Anregungsgebiet der Bandenfluoreszenz nicht zusammenfällt.

8. Das Anregungsgebiet der Resonanzlinie 3261 Å ($1\,^1S - 2\,^3P_1$) liegt nur im Gebiet kürzerer Wellenlängen als 2573 Å, dagegen aber reicht bekanntlich das Anregungsgebiet der Bandenfluoreszenz (wie der sichtbaren so auch der ultravioletten) bis zu längeren Wellen als 2800 Å. Das Anregungsgebiet der Resonanzlinie liegt im kürzerwelligen kontinuierlichen Teil der ultravioletten Bande (2260 bis 3050 Å) (bei 2300 Å).

9. Es wurde eine Interpretation der Ergebnisse vorgeschlagen.

Ich spreche Herrn Prof. Dr. Stefan Pienkowski für die Förderung meiner Arbeit und für sein Wohlwollen, das er mir immer erwiesen hat, meinen herzlichen Dank aus.

Warschau, Institut d. Experimentalphysik d. Universität.

Bemerkungen über die Differenz $c_p - c_v$.

Von **A. Batschinski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1927.)

1. Über einen thermodynamischen Trugschluß. 2. Die Zustandsgleichung des Stoffes, für welchen c_p und c_v reine Temperaturfunktionen sind. 3. Die Zahlenwerte von $c_p - c_v$ für einige Flüssigkeiten bei großen Drucken. 4. Die allgemeine Zustandsgleichung des Stoffes, für welchen $c_p - c_v$ konstant ist.

1. In manchen Lehrbüchern[1] findet sich die Behauptung, daß die Gleichung $c_p - c_v = AR$ für ideale Gase auch im Falle veränderlicher c_p und c_v aus dem Energieprinzip (ohne Hinzuziehung des Entropieprinzips) gefolgert werden kann[2]; angeblich soll dazu der unendlich kleine Kreisprozeß $ABCDA$ (Fig. 1) betrachtet werden. Man übersieht dabei, daß, wenn c_p, c_v die Werte von Wärmekapazitäten im Zentrum des Rechtecks $ABCD$ sind, z. B. an der Seite AB die Wärmekapazität bei konstantem Volumen nicht gleich c_v, sondern gleich $c_v - \left(\frac{dc_v}{dv}\right)_p \frac{dv}{2}$ anzunehmen ist usw. Bei richtiger Berechnung bekommt man schließlich:

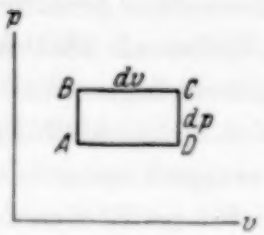


Fig. 1.

$$c_p - c_v + p\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_v - v\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_p = AR,$$

ebenso wie aus dem vollständigen Differential

$$dU = c_v\left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + \left[c_p\left(\frac{dT}{dv}\right)_p - Ap\right]dv$$

unter Hinzuziehung der Zustandsgleichung $pv = RT$.

2. Wegen der wichtigen Rolle, welche die Ansätze $c_p = F(T)$, $c_v = f(T)$ spielen, bietet die folgende Frage ein Interesse: Welche Form hat die Zustandsgleichung der Substanz, für die diese Ansätze richtig sind? Diese Frage ist von Bertrand[3] analysiert worden. Er findet die richtige Lösung

$$T = \alpha pv + \beta p + \gamma v + \delta \qquad (1)$$

---

[1] Siehe z. B. Jean Becquerel, Thermodynamique, S. IX, 1924.

[2] Wäre die erwähnte Behauptung richtig, so könnte man auch das Joulesche Gesetz für ideale Gase aus dem Energieprinzip folgern.

[3] J. Bertrand, Thermodynamique, S. 147, 1887.

(α, β, γ, δ sind willkürliche Konstanten), aber hiernächst macht er bei einer ganz elementaren Rechnung ein zufälliges Versehen, welches ihn die Gültigkeit der gefundenen Lösung stark beschränken läßt; diese Beschränkungen sind zu verwerfen.

Nach der thermodynamischen Formel

$$c_p - c_v = \frac{AT}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v \left(\frac{dT}{dv}\right)_p}$$

folgt aus (1) im allgemeinen:

$$c_p - c_v = \frac{AT}{(\alpha v + \beta)(\alpha p + \gamma)} = \frac{AT}{\alpha T + \beta\gamma - \alpha\delta}.$$

Wichtiger spezieller Fall: ist $\alpha\delta = \beta\gamma$, so wird

$$T = \alpha\left(p + \frac{\gamma}{\alpha}\right)\left(v + \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

und

$$c_p - c_v = \frac{A}{\alpha}.$$

3. Nach Tammann[1] gilt für eine Reihe von Flüssigkeiten im Temperaturintervall 0 bis 50°C und im Druckintervall 1000 bis 3000 Atm. die Zustandsgleichung

$$(p + K)(v - b) = CT^*.$$

Es folgt aus dem Vorhergehenden, daß in dem soeben erwähnten Gebiete die Differenz $c_p - c_v$ den konstanten Wert AC hat. Auf Grund der von Körber[2] berechneten Werte von C bekommt man folgende Werte von $c_p - c_v$:

Stoff	$c_p - c_v$ bei 0 bis 50° und 1000 bis 3000 Atm. cal/g . °C
Äthyläther	0,100
Äthylalkohol	0,086
Methylalkohol	0,093
Aceton	0,114
Äthylbromid	0,060
Äthyljodid	0,041
Schwefelkohlenstoff	0,071 **

[1] G. Tammann, Ann. d. Phys. **37**, 975, 1912.

[2] F. Körber, ebenda, S. 1034—1037.

* In dem von Bridgman durchforschten Gebiete noch größerer Drucke (bis zu 12000 kg/cm²) verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit.

** Im Vergleich mit den von Schulze (Phys. ZS. **26**, 153, 1925) berechneten Werten von $c_p - c_v$ bei gewöhnlichem Druck zeigen die im Text angeführten Werte eine Verminderung um etwa 30 %.

4. Es sei zum Schluß die folgende Aufgabe gelöst: Die Zustandsgleichung eines Stoffes zu finden, für welchen $c_p - c_v$ den konstanten Wert AR hat.

Wegen der Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{AT}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_v}$$

müssen wir

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = \frac{T}{R}$$

setzen.

Das vollständige Integral dieser Differentialgleichung ist:

$$\sqrt{T} = av + \frac{1}{4Ra} p + b,$$

wo a, b willkürliche Konstanten sind.

Das allgemeine Integral wird erhalten, wenn man a aus den Gleichungen:

$$\sqrt{T} = av + \frac{1}{4Ra} p + \varphi(a)$$

$$0 = v - \frac{1}{4Ra^2} p + \varphi'(a)$$

(wo φ eine willkürliche Funktion ist) eliminiert[1].

Aus dem allgemeinen Integral finden wir z. B:

1. bei $\varphi(a) = \alpha - \beta a$ ist $p(v - \beta) + 2\alpha\sqrt{p(v-\beta)R} + \alpha^2 R = RT$;

2. bei $\varphi(a) = \frac{\gamma}{a} - \beta a$ ist $(p + 4R\gamma)(v - \beta) = RT$.

---

[1] Siehe z. B. Forsyth-Maser, Lehrbuch der Differentialgleichungen, 1889, S. 346—347.

Autorenregister.

Arsenjewa, A. Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum des Rubins. S. 851.

Baars, B. s. van der Held.

Batschinski, A. Bemerkungen über die Differenz $c_p - c_v$. S. 892.

Bay, Z. und Steiner, W. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. S. 337.

Beckenkamp, J. Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik. S. 369.

— Berichtigung. S. 602.

Becker, Karl. Zur Kristallstruktur des Thalliums. S. 450.

Büttner, Konrad. Die Abhängigkeit der Höhenstrahlungsschwankungen von der Sternzeit. Nach Messungen auf der Zugspitze gemeinsam mit Werner Feld. S. 588.

Coster, D. Über die natürliche Breite der Röntgenspektrallinien. S. 797.

Czerny, M. Die Darstellung der ultraroten Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe nach der Schrödingerschen Theorie. S. 476.

Dane, Florenz s. Matossi.

— s. Schaefer.

Donat, K. u. Philipp, K. Die Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B. S. 512.

Ehrenfest, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. S. 455.

Ehrenhaft, F. Der gegenwärtige Stand der Frage über die Existenz von Ladungen kleiner als das Elektron. S. 557.

Elsasser, W. Zur Theorie der Stoßprozesse bei Wasserstoff. S. 522.

Enskog, D. Das Bohrsche Magneton und die Radioaktivität. S. 852.

Faxén, H. und Holtsmark, J. Beitrag zur Theorie des Durchganges langsamer Elektronen durch Gase. S. 307.

Feld, Werner s. Büttner.

Feussner, Karl. Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. S. 689.

Friederich, E. Bemerkungen zu der Arbeit des Herra A. Reis, Karlsruhe, „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen". S. 449.

Fürth, Reinhold. Über Diffusion im Schwerefelde. S. 83.

Geiss, W. und Liempt, J. A. M. van. Atomdeformation bei bearbeiteten Metallen. S. 631.

Goodtzow, N. s. Seljakow.

Gudris, N. und Kulikowa, L. Der Photoeffekt an belichteten Salzen. S. 801.

Gwosdower, S. s. Kapzov.

Held, E. F. M. van der und Baars, B. Über den Parallelismus der Schwärzungskurven photographischer Platten bei Zeitvariation. S. 364.

Herzberger, M. Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen. S. 86.

Herzog, R. O. und Jancke, W. Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand. S. 194.

— — Bemerkung zu unserer Mitteilung: Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand. S. 749.

Hippel, A. v. Zur physikalischen Bedeutung der „elektrolytischen Lösungstension". S. 471.

Hoefer, Paul. Galvanische Polarisation und Nervenreizung. S. 261.

Holtsmark, J. s. Faxén.

Hulthén, E. Feinstruktur und Elektronenterme einiger Bandenspektren. S. 331.

Jabloński, A. Über die Bandenabsorption und Fluoreszenz des Cadmiumdampfes. S. 878.

Jancke, W. s. Herzog.

Jordan, P. Über Wellen und Korpuskeln in der Quantenmechanik. S. 766.

— und Klein, O. Zum Mehrkörperproblem der Quantentheorie. S. 751.

Juretzek, H. s. Sauerwald.

Kapzov, N. und Gwosdower, S. Über die verschiedenen Schwingungsarten, die von einer Elektronenröhre in der Schaltung von Barkhausen und Kurz erzeugt werden. S. 114.

Katz, J. R. Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 1. Teil. Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom? S. 97.

Klein, O. s. Jordan.

Klemperer, Otto. Über die Auflösung Wilsonscher Alphastrahlbahnen in Einzeltröpfchen. S. 225.

Kondratjew, V. Über den Mechanismus einiger chemischer Leuchtreaktionen. S. 67.

Kornfeld, G. und Steiner, W. Die Lichtabsorption in trockenem Chlor. S. 325.

Krasnikow, A. s. Seljakow.

Kronig, R. de L. Zur Theorie des Kerreffekts in Gasen. I. Lineare Effekte. S. 458.

— Zur Theorie des Faradayeffekts in Gasen. I. Lineare Effekte. S. 508.

Kulikowa, L. s. Gudris.

Kurdjumow, G. s. Seljakow.

Kutzner, Walther. Über Szintillationsspektren. S. 343.

Laar, J. J. van. Über die Entropie und die „Entropiekonstante" von Gasen und Gasgemischen, und über die physikalische Bedeutung des „Elementarvolumens". S. 635.

Landau, L. Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik. S. 430.

Landsberg, Gr. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. II. Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur. S. 442.

Liempt, J. A. M. van s. Geiss.

Mandel, Heinrich. Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. Zweite Mitteilung. S. 285.

Mannkopff, R. s. Runge.

Matossi, Frank und Dane, Florenz. Reflexion, Dispersion und Absorption von Kalkspat im Absorptionsgebiet bei 7 μ. S. 501.

— s. Schaefer.

Mensing, Lucy. Zur Theorie des Zusammenstoßes von Atomen mit langsamen Elektronen. S. 603.

Minnaert, M. Die Intensität innerhalb Fraunhoferscher Linien. S. 610.

Narayan, A. L. und Rao, K. R. Serien im ersten Funkenspektrum des Zinns (Sn II). S. 350.

Neumann, Helmut. Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis einiger Isolatoren und ihre Beeinflussung durch Röntgen- und γ-Strahlen. S. 717.

Nowak, E. s. Sauerwald.

Nyman, G. Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien. Berichtigung. S. 750.

Oldenberg, O. Über die Intensitätsverteilung in Woods Resonanzserie des Jodmoleküls. S. 451.

Perepelkin, E. J. Helligkeitsverteilung in einem Felde von selbstleuchtenden Linien in einer Ebene. S. 847.

Philipp, K. s. Donat.

Pokrowski, G. I. Über die Ursachen der Depolarisation des Lichtes in dispersen Systemen. S. 135.

— Zur Frage nach der Intensität von Spektrallinien. S. 140.

Rao, K. R. s. Narayan,

Reichenbächer, Ernst. Eichinvariante Gravitationsgleichungen. S. 663.

Runge, C. und Mannkopff, R. Über die Beseitigung des Astigmatismus beim Rowlandschen Konkavgitter. S. 13.

Sachs, G. und Shoji, H. Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt). S. 776.
Sauerwald, F., Nowak, E. und Juretzek, H. Über die Schwindung der Metalle und Legierungen. S. 650.
Schaefer, Clemens, Matossi, Frank und Dane, Florenz. Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate. S. 493.
Schütz, Wilhelm. Über natürliche Breite und Verbreiterung der *D*-Linien des absorbierenden Natriumdampfes durch Dampfdichte und Druck fremder Gase. S. 30.
Seljakow, N., Krasnikow, A. und Stellezky, T. Die Struktur der Linien $K\alpha$ der Elemente Cu bis Ca. S. 548.
—, Kurdjumow, G. und Goodtzow, N. Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des Kohlenstoffstahls. S. 384.
Shoji, H. s. Sachs.
Smakula, Alexander. Einige Absorptionsspektra von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen. S. 1.
Smekal, Adolf. Gittertheorie und elektrolytische Kristalleitfähigkeit. S. 869.
Sokolow, W. A. Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. S. 409.
Sommer, L. A. Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Rhodium. S. 147.
Steiner, W. s. Bay.
— s. Kornfeld.
Stellezky, T. s. Seljakow.
Strutt, M. J. O. Über die Berechnung elektromagnetischer Felder. S. 625.
Sugiura, Y. Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande. S. 484.
Taylor, James. Über eine neue photoelektrische Theorie der Funkenspannung. S. 620.
Tollmien, W. Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Broszko. S. 146.
Wasser, E. Die Fehlerbestimmung der Ehrenhaftschen Methode zur Ermittlung kleinster Ladungen an einzelnen Probekörpern. S. 561.
Wegner, Udo. Über die statistische Reihe vom Charlierschen A-Typ und die Boltzmannsche Gleichung. S. 539.
— Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung. S. 808.
— Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung. S. 829.
Weingeroff, M. Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampfes mit der Temperatur des gesättigten Dampfes. S. 416.
Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases. II. Teil. S. 231.
Widmann, H. Untersuchungen über die Rekristallisation bei Silber und Kupfer. S. 200.
Wigner, E. Berichtigung zu der Arbeit: Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen. S. 601.

Namenregister für Band 41 bis 45.

Abbink, J. H. s. Dorgelo, H. B. **41**, 753.

Akulov, N. Über den Einfluß der stehenden Wellen in dünnen Schichten auf die Photostromstärke **41**, 920.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona VI. **41**, 51.

— Über die Lichtbrechung im reinen Elektronengas **42**, 89.

— Eine neue Erklärung der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung **42**, 475.

— Über Fernando Sanfords Hypothese, daß die Sonne und der Mond hohe negative Eigenladungen haben **43**, 591.

— Über die heutzutage populären Erklärungen der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung **44**, 376.

Aoyama, S., Kimura, K. u. Nishina, Y. Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung **44**, 810.

Arkel, A. E. van s. Boer, J. H. de **41**, 27.

— und Boer, J. H. de. Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. II. **41**, 38.

— und Bruggen, M. G. v. Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium **42**, 795.

— und Koets, P. Das Wesen der Rekristallisationskerne bei Metallen **41**, 701.

Arsenjewa, A. Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum des Rubins **45**, 851.

Asterblum, Maria. Über die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes **41**, 294.

— Über das Abklingen des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes **43**, 427.

Baars, B. s. Held, E. F. M. van der **45**, 364.

Back, E. Das Zinnbogenspektrum nach seiner magnetischen Zerlegung **43**, 309.

— s. Goudsmit, S. **43**, 321.

Batschinski, A. Bemerkungen über die Differenz $c_p - c_v$ **45**, 892.

Bay, J. und Steiner, W. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett **45**, 337.

Beck, Guido. Zur Theorie des Photoeffekts **41**, 443.

— Über die Strahlungsreibung in der Quantenmechanik **42**, 86; Druckfehlerberichtigung S. 914.

— Über einige Folgerungen aus dem Satz von der Analogie zwischen Lichtquant und Elektron **43**, 658.

Beckenkamp, J. Elektrische und magnetische Erscheinungen in Kristallen und deren Bedeutung für die allgemeine Physik **45**, 369; Berichtigung **45**, 602.

Becker, Karl. Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffes **42**, 222.

— Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens **42**, 226.

— Zur Kristallstruktur des Thalliums **42**, 479; **45**, 450.

Beining, H. Zeemaneffekt an Wolfram **42**, 146.

Bessonow, N. A. s. Kusnezow, W. D. **44**, 226.

Blinow, W. s. Predwoditelew, A. **42**, 60; **44**, 207.

Blüh, O. und Stark, N. Über die elektrische Beeinflussung der Adsorption **43**, 575.

Bodenstein, Max. Oxydation von Phosphordämpfen bei niedrigen Drucken. Bemerkungen zur gleichbenannten Abhandlung von Chariton und Walta **41**, 548.

Boer, J. H. de s. Arkel, A. E. van **41**, 38.

— und Arkel, A. E. van. Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY_4. I. **41**, 27.

Bose, D. M. Die Rolle des Kreiselelektrons bei paramagnetischen Erscheinungen **43**, 864.

Bothe, W. Lichtquanten und Interferenz **41**, 332.

— Zur Statistik der Hohlraumstrahlung **41**, 345.

— Ein Versuch zur magnetischen Beeinflussung des Comptoneffekts **41**, 872.

— Bemerkung zur Zerstreuung magnetischer Elektronen **44**, 543.

— und Fränz, H. Atomzertrümmerung durch α-Strahlen von Polonium **43**, 456.

Bouwman, H. P. s. Ornstein, L. S. **43**, 839.

Braunbek, Werner. Eine gittertheoretische Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit des Steinsalzkristalls **44**, 684.

Bredig, M. A. s. Kallmann, H. **43**, 16.

Brodsky, A. E. Über die Intensität der Spektrallinien **42**, 899.

Broszko, M. Über die Irrtümlichkeit der Navier-Stokesschen Hydromechanik **43**, 489.

— Neue Grundgleichungen der Mechanik wirklicher Flüssigkeiten **44**, 146.

Bruggen, M. G. v. s. Arkel, A. E. v. **42**, 795.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Neons (Ne II). I. **44**, 157.

Bucherer, A. H. Notiz über einen geplanten Versuch zur Prüfung der Äthertheorie des Lichtes **41**, 18.

Büttner, Konrad. Die Abhängigkeit der Höhenstrahlungsschwankungen von der Sternzeit. Nach Messungen auf der Zugspitze gemeinsam mit Werner Feld **45**, 588.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien **44**, 58.

Bursian, V. Notiz über die Herleitung der Minkowskischen Gleichungen für die Weltlinie eines Elektrons aus einem Variationsprinzip **42**, 443.

— Zur Berechnung der Mittelwerte in der Lorentzschen Elektronentheorie **43**, 416.

Cario, Günther. Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie **42**, 15.

— und Lochte-Holtgreven, W. Eine neue Lichtquelle zur Anregung von Resonanzspektren **42**, 22.

Carrelli, A. und Pringsheim, Peter. Die Bildungswärme der K_2-Moleküle **44**, 643.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C. **44**, 58.

Coelingh, Frl. M. s. Ornstein, L. S. **44**, 653.

Conrad, R. und Koenigsberger, J. Zu der Bemerkung von G. P. Thomson betr. Streuungsmessungen an Wasserstoffkanalstrahlen **42**, 323.

Coster, D. Über die natürliche Breite der Röntgenspektrallinien **45**, 797.

Czerny, M. Die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe **44**, 235.

— Die Darstellung der ultraroten Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe nach der Schrödingerschen Theorie **45**, 476.

Dane, Florenz s. Matossi, Frank **45**, 501.

— s. Schaefer, Clemens **45**, 493.

Dirac, P. Über die Quantenmechanik der Stoßvorgänge **44**, 585.

Donat, K. und Philipp, K. Die Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B **45**, 512.

Dorgelo, H. B. und Abbink, J. H. Das „rote" und „blaue" Argonspektrum im äußersten Ultraviolett **41**, 753.

Dorsch, Karl E. und Kallmann, Hartmut. Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff, Stickstoff und Argon **44**, 565.

Dreisch, Th. Die Absorption von Quarz und Quarzglas unterhalb 4,1 μ **42**, 426.

— Die Absorption von optischen Gläsern und Borax unterhalb 4,1 μ **42**, 428.

Druyvesteyn, M. J. Das Röntgenspektrum zweiter Art **43**, 707.

Dassler, Ernst. Experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors **44**, 286.
— und Gerlach, W. Eiseneinkristalle. III. Mitteilung. Die Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen **44**, 279.
Ebert, H. Das Aspirationspsychrometer. II. **43**, 335.
Eggert, J. und Noddack, W. Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid **43**, 222; Berichtigung **44**, 155.
Ehrenberg, W. und Mark, H. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. I. **42**, 807.
— und Susich, G. v. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. II. **42**, 823.
Ehrenfest, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik **45**, 455.
— und Uhlenbeck, G. E. Die wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der der neueren Statistiken **41**, 24.
— — Zum Einsteinschen „Mischungsparadoxon" **41**, 576.
Ehrenhaft, F. Zur Antwort von J. Mattauch auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen" **41**, 708.
— Der gegenwärtige Stand der Frage über die Existenz von Ladungen kleiner als das Elektron **45**, 557.
Elsasser, W. Zur Theorie der Stoßprozesse bei Wasserstoff **45**, 522.
Elsner, G. s. Sauerwald, F. **44**, 36.
Enskog, D. Das Bohrsche Magneton und die Radioaktivität **45**, 852.
Eymers, Frl. J. G. s. Ornstein, L. S. **44**, 653.
Faxén, H. und Holtsmark, J. Beitrag zur Theorie des Durchgangs langsamer Elektronen durch Gase **45**, 307.
Feld, Werner s. Büttner, Konrad **45**, 588.
Fermi, E. und Rasetti, F. Eine Messung des Verhältnisses h/k durch die anomale Dispersion des Thalliumdampfes **43**, 379.
Feussner, Karl. Dispersionsmessungen an organischen Substanzen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet **45**, 689.
Filippov, A. Intensitätsmessungen in den Spektren des Cäsiums und des Kaliums **42**, 495.
— s. Gross, E. Über Feinstruktur im Funkenspektrum des Cäsiums **42**, 77.
Fischer, V. Die Berechnung der Unveränderlichen zur Bestimmung von Dampfspannungs- und Schmelzkurven **43**, 131.
Fleischmann, R. Umwandlungserscheinungen bei leicht schmelzbaren Legierungen (Rosesches Metall) **41**, 8.
Fränz, Hans. Ein Meßinstrument für starke α-Strahlenpräparate **44**, 757.
— s. Bothe, W. **43**, 456.
Franck, J. s. Hogness, T. R. **44**, 26.
— und Kuhn, H. Über ein Absorptions- und ein Fluoreszenzspektrum von Silberjodidmolekülen und die Art ihrer chemischen Bindung **43**, 164.
— — Über Absorption und Fluoreszenz von Silberbromid- und Silberchloriddampf **44**, 607.
—, — und Rollefson, G. Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Bindung bei Alkalihalogeniddämpfen **43**, 155.
Fréedericksz, V. und Repiewa, A. Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten **42**, 532.
Friberg, Sten. Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums **41**, 378.
Friederich, E. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn A. Reis, Karlsruhe, „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen" **45**, 449.
Friedrich, W. und Goldhaber, G. Zur Frage der azimutalen Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgenstrahlung **44**, 700.
Füchtbauer, Chr. s. Weizel, W. **44**, 431.
Fürth, Reinhold. Die absolute Bestimmung von Dielektrizitätskontansten mit der Ellipsoidmethode **44**, 256.

Fürth, Reinhold. Über Diffusion im Schwerefelde **45**, 83.
Fues, E. Lebensdauern aus Resonanzerscheinungen **43**, 726.
Gamow, G. s. Prokofiew, W. **44**, 887.
Gapon, E. N. Der Durchmesser der Atome und der photoelektrische Effekt **44**, 535.
— Über ultrarote Absorptionsspektra der Flüssigkeiten **44**, 600.
Gaviola, E. Ein Fluorometer. Apparat zur Messung von Fluoreszenzabklingungszeiten **42**, 853.
— Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen **42**, 862.
— und Pringsheim, Peter. Zur Frage nach dem Übergang von Fluoreszenz in Phosphoreszenz **43**, 384.
Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H. **44**, 762.
Geiss, W. und Liempt, J. A. M. van. Das erweiterte Gesetz von Matthiessen **41**, 867.
— — Atomdeformation bei bearbeiteten Metallen **45**, 631.
Gerhardt, Ulrich. Interferenzmikroskopische Messung kleiner Teilchen bis herab zu solchen von etwa 150 mμ Durchmesser **44**, 397.
Gerlach, W. s. Dussler, E. **44**, 279.
Gieseler, H. Gesetzmäßigkeiten im Funkenspektrum von Blei **42**, 265.
Gleich, Gerold v. Der Siriusbegleiter und die Relativitätstheorie **41**, 743.
— Eine Verallgemeinerung der Lorentztransformation **43**, 499.
— Bemerkungen zu den Gravitationsgleichungen der Allgemeinen Relativitätstheorie **44**, 118.
Glocker, R. Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **43**, 827.
Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. I. Geometrische Grundlagen **41**, 103.
— — Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. I. **41**, 873; II. **41**, 889.
Goens, E. s. Grüneisen, E. **44**, 615.
Goetz, A. Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. Erste Mitteilung. Die experimentellen Untersuchungsbedingungen und die Apparatur zur Aufnahme glühelektrischer Schmelzdiagramme **42**, 329.
— Zweite Mitteilung. Die glühelektrischen Schmelzdiagramme von Silber, Gold und Kupfer **43**, 531.
Goldhaber, G. s. Friedrich, W. **44**, 700.
Goldstein, E. Über sekundäre Magnetkanalstrahlen an Elektroden **42**, 276.
Goodtzow, N. s. Seljakow, N. **45**, 384.
Goos, Fr. und Koch, P. P. Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers **44**, 855.
Goudsmit, S. und Back, E. Feinstrukturen und Termanordnung des Wismutspektrums **43**, 321.
Greinacher, H. Über die Registrierung von α- und H-Strahlen nach der neuen elektrischen Zählmethode **44**, 319.
Gross, E. s. Filippov, A. **42**, 77.
Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallen. V. Elektrizitäts- und Wärmeleitung von ein- und vielkristallinen Metallen des regulären Systems **44**, 615.
Gruner, P. Kurze Bemerkung über das Führungsfeld der Quantenmechanik **41**, 710.
Gudris, N. und Kulikowa, L. Der Photoeffekt an belichteten Salzen **45**, 801.
Güntherschulze, A. Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. I. Stickstoff, Wasserstoff, Neon **41**, 718.
— Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. II. Sauerstoff, Luft, Wasserdampf, Helium, Argon, Krypton, Xenon, Quecksilber **42**, 763.
Guillery, Maria. Über den Bau der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe. (NO-Banden) **42**, 121.
Guth, E. Zur Ableitung der Schrödingerschen Wellengleichung **41**, 235.
— Über eine Anwendung der Wellenmechanik auf die Quantelung der Hohlraumstrahlung **43**, 653.
Gwosdower, L. s. Kapzov, N. **45**, 114.

Hanle, W. Die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht **41**, 164.

Harries, Wolfgang. Über den Energieverlust langsamer Elektronen beim Zusammenstoß mit Molekülen **42**, 26.

Hasche, R. L., Polanyi, M. u. Vogt, E. Spektrale Intensitätsverteilung in der *D*-Linie der Chemilumineszenz des Natriumdampfes **41**, 583.

Hauge, Th. s. Vegard, L. **42**, 1.

Heegner, Kurt. Über Schwingungserzeugung mittels eines Elektronenröhrensystems, welches keine Selbstinduktion enthält **42**, 773.

Heisenberg, Werner. Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik. II. **41**, 239.

— Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik **43**, 172.

Heitler, Walter. Freie Weglänge und Quantelung der Molekültranslation **44**, 161.

— und London, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik **44**, 455.

Held, E. F. M. van der und Baars, B. Über den Parallelismus der Schwärzungskurven photographischer Platten bei Zeitvariation **45**, 364.

Herrmann, Karl. Zur Frage nach der Symmetrie der Atome in den Kristallen **42**, 631.

Herzberger, M. Über die Durchrechnung von Strahlen durch optische Systeme **43**, 750.

— Die Gesetze erster Ordnung in optischen Systemen **45**, 86.

Herzog, R. O. und Jancke, W. Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand **45**, 194; Bemerkung dazu **45**, 749.

Hilsch, Rudolf. Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle **44**, 421.

— Die Absorptionsspektra einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz **44**, 860.

Hippel, A. v. Zur physikalischen Bedeutung der elektrolytischen Lösungstension **45**, 471.

Hirschhorn, S. J. Über die fortschreitende Bewegung eines Piezoquarz-Kristalls im elektrischen Felde **44**, 223.

Hoefer, Paul. Galvanische Polarisation und Nervenreizung **45**, 261.

Höflich, Paul. Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung der Ergodenhypothese **41**, 636.

Hoffmann, G. Über neue Apparaturen zur Messung der durchdringenden Strahlung **42**, 565.

Hogness, T. R. und Franck, J. Über den Nachweis der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischen Dissoziationsprozessen **44**, 26.

Holm, Ragnar. Die Wärmeleitfähigkeit der Retortenkohle **43**, 466.

Holoubek, Rudolf. Die Sichtbarmachung von Atomtrümmerbahnen **42**, 704.

Holtsmark, J. s. Faxén, H. **45**, 307.

Hori, Takeo. Über die Analyse des Wasserstoffbandenspektrums im äußersten Ultraviolett **44**, 834.

Houtermans, F. G. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes **41**, 140.

— Zur Frage der lichtelektrischen Ionisierung des Quecksilberdampfes **41**, 619.

Hulthén, E. Feinstruktur u. Elektronenterme einiger Bandenspektren **45**, 331.

Hund, F. Zur Deutung der Molekelspektren. II. **42**, 93; III. Bemerkungen über das Schwingungs- und Rotationsspektrum bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen **43**, 805.

— Symmetriecharaktere von Termen bei Systemen mit gleichen Partikeln in der Quantenmechanik **43**, 788.

Hylleraas, Egil A. Gleichgewichtslage der Atome, Doppelbrechung und optisches Drehungsvermögen von β-Quarz **44**, 871.

Isakson, A. Zum Aufbau der Schrödingerschen Gleichung **44**, 893.

Iwanenko, D. und Landau, L. Bemerkungen über Quantenstatistik **42**, 562.

Jabloński, A. Über die Bandenabsorption und Fluoreszenz des Cadmiumdampfes **45**, 878.
Jakob, Max. Ein einfacher Beweis der Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für wirkliche Gase **41**, 737.
— Über einen Druckeffekt beim Mischen von Gasen **41**, 739.
Jancke, W. s. Herzog, R. O. **45**, 194, 749.
Jazyna, Witold. Über eine Folgerung aus der Irrealität des absoluten Nullpunktes **41**, 211.
Jeżewski, Mieczyslaw. Über Resonanz in einem Schwingungskreise mit parallel geschaltetem Widerstand **43**, 442.
Jönsson, Axel. Beitrag zur Kenntnis der Intensitäten in der L-Röntgenreihe **41**, 221.
— Eine Ausnahme von den Intensitätsregeln im Röntgengebiet **41**, 801.
— Zur Kenntnis der Intensitäten weicher Röntgenspektrallinien in ihrer Abhängigkeit von der Spannung **43**, 845.
Jordan, P. Über die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der kosmischen Materie **41**, 711.
— Anmerkung zur statistischen Deutung der Quantenmechanik **41**, 797.
— Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II. **44**, 1.
— Über die Polarisation der Lichtquanten **44**, 292.
— Zur Quantenmechanik der Gasentartung **44**, 473.
— Über Wellen und Korpuskeln in der Quantenmechanik **45**, 766.
— und Klein, O. Zum Mehrkörperproblem der Quantentheorie **45**, 751.
Juretzek, H. s. Sauerwald, F. **45**, 650.
Kačura, T. s. Nasledow, D. **44**, 216.
Kallmann, Hartmut s. Dorsch, Karl E. **44**, 565.
— und Bredig, M. A. Über die Ionisationsvorgänge im Wasserstoff und Stickstoff **43**, 16.
Kapuściński, W. Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes **41**, 214.
Kapzov, N. und Gwosdower, S. Über die verschiedenen Schwingungsarten, die von einer Elektronenröhre in der Schaltung von Barkhausen und Kunz erzeugt werden **45**, 114.
Karnop, R. und Sachs, G. Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. II. Experimenteller Teil **41**, 116.
— — Versuche über die Rekristallisation von Metallen **42**, 283.
Kasarnowsky, J. und Proskurnin, M. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs und die Dichten der Alkalihydride **43**, 512.
Kast, W. Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols **42**, 81.
— Dritte Bemerkung zu der Arbeit des Herrn G. Szivessy: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten" **42**, 91.
Katz, J. R. Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 1. Teil. Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom? **45**, 97.
Kellner, Georg W. Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie **44**, 91.
— Der Grundterm des einfach ionisierten Lithiums nach der Schrödingerschen Theorie **44**, 110.
Kellström, Gunnar. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Palladium und Silber **41**, 516.
— Die L-Absorptionssprünge des Silbers **44**, 269.
Kennard, E. H. Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen **44**, 326.
Kimura, K. s. Aoyama, S. **44**, 810.
Kirsch, Gerhard und Pettersson, Hans. Die Zerlegung der Elemente durch Atomzertrümmerung **42**, 641.
Klaiber, Friedrich. Halleffekt bei Wismut in schwachen magnetischen Feldern **43**, 66.
Klein, O. Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips **41**, 407.
— s. Jordan, P. **45**, 751.
Kleinewefers, W. Neumessungen an Normalen zweiter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens von λ 5167 bis λ 6678 Å.-E. **42**, 211.
Klemensiewicz, Z. Zur Frage des Widerspruches zwischen der klassi-

schen Mechanik und der Erfahrung bei Wärmestrahlung. II. **44**, 373.
Klemperer, Otto. Über die Auflösung Wilsonscher Alphastrahlbahnen in Einzeltröpfchen **45**, 225.
Klüber, H. von. Quantitative Untersuchungen an Absorptionslinien im Sonnenspektrum **44**, 481.
Klüsener, Otto. Poissonsches Gesetz und Hugoniotgleichung **43**, 597.
Kneschke, A. Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf das Durchschlagsproblem von festen Isolatoren **41**, 195.
Knopp, Konrad. Ein Satz über räumliche Quantelung **41**, 20.
Kobayashi, Iwao. Über die Bewegung einer zähen Flüssigkeit um eine dünne Kreisscheibe, die in dieser Flüssigkeit um ihre Achse schwingt **42**, 448.
Koch, P. P. s. Goos, Fr. **44**, 855.
Koenigsberger, J. Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf **43**, 883.
— Zu einer Bemerkung von St. Rybar über Aufhängedrähte **44**, 540.
— s. Conrad, R. **42**, 323.
Koets, P. s. Arkel, A. E. van **41**, 701.
Kolhörster, Werner. Notiz zum sogenannten Barometereffekt der Höhenstrahlung **44**, 754.
Kolossowsky, Nikolaus v. Die experimentelle Begründung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik und seiner Verallgemeinerung **43**, 509; Berichtigung **44**, 756.
Kondratjew, V. Über den Mechanismus einiger chemischer Leuchtreaktionen **45**, 67.
— und Leipunsky, A. Über die kritischen Spannungen des Jods **44**, 708.
Konobejewski, S. Zur Frage nach dem Gleiten in Kristalliten beim Walzen **43**, 741.
Korn, Arthur. Schrödingers Wellenmechanik und meine mechanischen Theorien. Berührungspunkte und Divergenzen **44**, 745.
Kornfeld, G. und Steiner, W. Die Lichtabsorption in trockenem Chlor **45**, 325.
Kossel, W. und Steenbeck, M. Absolute Messung des Quantenstroms im Röntgenstrahl **42**, 832.
Kramers, H. A. s. Ornstein, L. S. **42**, 481.
Krasnikow, A. s. Seljakow, N. **45**, 548.
Krethlow, Alfred. Selektive Absorption und anomale natürliche und magnetische Drehung von Campherchinonlösungen in Toluol **42**, 840.
Kronig, R. de L. Zur Theorie des Kerreffekts in Gasen. I. Lineare Effekte **45**, 458.
— Zur Theorie des Faradayeffekts in Gasen. I Lineare Effekte **45**, 508.
Kudrjawzewa, W. M. s. Kusnezow, W. D. **42**, 302.
Kuhn, H. s. Franck, J. **43**, 155, 164; **44**, 607.
— W. Absorptionsvermögen von Atomkernen für γ-Strahlen **43**, 56.
— Polarisierbarkeit der Atomkerne und Ursprung der γ-Strahlen **44**, 32.
Kulikowa, L. s. Gudris, N. **45**, 801.
Kurdjumow, G. Eine Verfeinerung der Debye-Scherrerschen Methode für die Untersuchung der Kristallstruktur **43**, 921.
— s. Seljakow, N. **45**, 384.
Kusnezow, W. D. Über die Spaltung von Steinsalzkristallen in Flächen rhombischer Dodekaeder und Oktaeder **42**, 905.
— (in Gemeinschaft mit N. A. Bessonow). Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen **44**, 226.
— (in Gemeinschaft mit W. M. Kudrjawzewa). Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen **42**, 302.
Kutzner, Walther. Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz in der radioaktiven Strahlung. (Messungen an Polonium) **44**, 655.
— Über Spintillationsspektren **45**, 343.
Laar, J. J. van. Zur Berichtigung von Herrn N. v. Kolossowsky **44**, 756.
— Über die Entropie und die „Entropiekonstante" von Gasen und Gasgemischen und über die physikalische Bedeutung des „Elementarvolumens" **45**, 635.

Lanczos, Kornel. Zur Dynamik der allgemeinen Relativitätstheorie **44**, 773.
Landau, L. Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik **45**, 430.
— s. Iwanenko, D. **42**, 562.
Landé, A. Spontane Quantenübergänge **42**, 835.
— Zur Wellenmechanik der Kontinua und Elektrodynamik **44**, 768.
Landsberg, Gr. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. I. Lichtzerstreuung im kristallinischen Quarz und ihre Temperaturabhängigkeit **43**, 773.
— Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. II. Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Temperatur **45**, 442.
Larson, Axel. Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Kalkspat **41**, 507.
Laschkarew, W. Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus der Lichtquantentheorie **44**, 359.
— Zur Theorie der Bewegung von Materie und Licht im Gravitationsfelde **44**, 361.
Laue, M. v. und Meitner, L. Die Berechnung der Reichweitestreuung aus Wilson-Aufnahmen **41**, 397.
Leipunsky, A. s. Kondratjew, V. **44**, 708.
Leiss, Carl. Neue Porzellan-Metall-Röntgenröhre, nach Manne Siegbahn. **41**, 395.
— Über Quarz-Doppel-Monochromatoren und einen neuen vereinfachten Fluorit-Vakuum-Spektrographen für das Schumann-Gebiet **44**, 133.
Lessheim, H., Meyer, Jul. und Samuel, R. Über den Zusammenhang der Komplexbildung mit dem Bau des Zentralatoms **43**, 199.
— und Samuel, Rudolf. Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppe im Atom. II. **42**, 614.
Leu, Alfred. Versuche über die Ablenkung von Molekularstrahlen im Magnetfeld **41**, 551.
Levi, G. R. Hexagonale Kristallstruktur des Thalliums **44**, 603.
Levy, S. s. Rausch v. Traubenberg, H. **44**, 549.
Lewschin, W. L. Die Auslöschung der Fluoreszenz in festen und flüssigen Farbstofflösungen **43**, 230.
— s. Wawilow, S. I. **44**, 537.
Liempt, J. A. M. van s. Geiss, W. **41**, 867; **45**, 631.
Lochte-Holtgreven, W. s. Cario, G. **42**, 22.
London, F. Quantenmechanische Deutung der Theorie von Weyl **42**, 375.
— s. Heitler, W. **44**, 455.
Lukirsky, P. Elektronengeschwindigkeiten beim Comptoneffekt **42**, 516.
Malinowski, A. E. Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen **42**, 319.
Mandel, Heinrich. Bemerkungen zum Erhaltungssatz **41**, 230.
— Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Zweite Mitteilung) **45**, 285.
Mannkopff, R. s. Runge †, C. **45**, 13.
Mark, H. s. Ehrenberg, W. **42**, 807.
Markoff, A. Über eine Minimumeigenschaft der Schrödingerschen Wellengruppen **42**, 637.
Matossi, Frank s. Schaefer, Clemens **45**, 493.
— und Dane, Florenz. Reflexion, Dispersion und Absorption von Kalkspat im Absorptionsgebiet bei 7 μ **45**, 501.
Mecke, R. Bandenspektra und periodisches System der Elemente **42**, 390.
Meissner, K. W. Resonanzstrahlung des elektrisch erregten Argons **43**, 449.
— Objektive Demonstration des Zeemaneffekts **43**, 454.
Meitner, L. s. Laue, M. v. **41**, 397.
Mensing, Lucy. Zur Theorie des Zusammenstoßes von Atomen mit langsamen Elektronen **45**, 603.
Meyer, Jul. s. Lessheim, H. **43**, 199.
Michel, G. Über die Austrittsarbeit der Glühelektronen **44**, 403.
Minnaert, M. Die Intensität innerhalb Fraunhoferscher Linien **45**, 610.
— s. Ornstein, L. S. **43**, 404.
Myssowsky, L. und Tschishow, P. Spuren der α-Teilchen in dicker Bromsilber-Gelatineschicht der photographischen Platten **44**, 408.
— und Tuwim, L. Absorptionskurve der Höhenstrahlung im Wasser. (Bemer-

kungen zur Arbeit von E. Steinke: Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau) **44**, 369.
Nádai, A. Darstellung ebener Spannungszustände mit Hilfe von winkeltreuen Abbildungen **41**, 48.
Narayan, A. L. und Rao, K. R. Serien im ersten Funkenspektrum des Zinns (Sn II) **45**, 350.
Nasledow, D. und Kačura, T. Einfluß der Entladungsform auf die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum **44**, 216.
— und Scharawsky, P. Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen **41**, 155; **42**, 870.
— — Zur Frage nach der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Spannung **43**, 431.
Neumann, Helmut. Leitfähigkeit und dielektrische Hysteresis einiger Isolatoren und ihre Beeinflussung durch Röntgen- und γ-Strahlen **45**, 717.
Niessen, K. F. Die Energieberechnung in einem sehr vereinfachten Vierkörperproblem **43**, 675.
— Über die Ionisierungsspannung und das Viellinienspektrum von Wasserstoff **43**, 694.
Nieuwenkamp, W. Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption **41**, 787.
Nishina, Y. s. Aoyama, S. **44**, 810.
Noddack, W. s. Eggert, J. **43**, 222; **44**, 155.
Nordfelt, Birger. Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien s. Nyman, G. Berichtigung **45**, 750.
Nowak, E. s. Sauerwald, F. **45**, 650.
Nyman, G. Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien. Berichtigung **45**, 750.
Obreimow, I. W. u. Schubnikoff, L. W. Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz **41**, 907.
Oldenberg, Otto. Über das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs. **41**, 1.
— Über die Intensitätsverteilung in Woods Resonanzserie des Jodmoleküls **45**, 451.
Opladen, Matth. Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Gase vom Druck zwischen 1 und 10 Atm. **42**, 160.
Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren **41**, 268.
— Zur Quantenmechanik der Richtungsentartung **43**, 27.
— Bemerkung zur Zerstreuung der α-Teilchen **43**, 413.
Ornstein, L. S. Zur Theorie der Brownschen Bewegung für Systeme, worin mehrere Temperaturen vorkommen **41**, 848.
— und Bouwman, H. P. Verlauf der Intensität im Heliumspektrum bei kondensierter Entladung **43**, 839.
—, Coelingh, Frl. M. und Eymers, Frl. J. G. Intensitätsverhältnis für Dubletts mit größeren Frequenzdifferenzen **44**, 653.
— und Kramers, H. A. Zur kinetischen Herleitung des Fermischen Verteilungsgesetzes **42**, 481.
— und Minnaert, M. Die Intensitätsverteilung in Aufnahmen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf photometrische Messungen **43**, 404.
Orthmann, W. und Pringsheim, Peter. Über die Verbreiterung der Hg-Resonanzlinie durch Zusatz fremder Gase **43**, 9.
Patalong, H. s. Sauerwald, F. **41**, 355.
Patterson, A. L. Über das Gibbs-Ewaldsche reziproke Gitter und den dazugehörigen Raum **44**, 596.
Pauli jr., W. Über Gasentartung und Paramagnetismus **41**, 81.
— Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons **43**, 601.
Penning, F. M. Messungen über die Potentialdifferenz zwischen den positiven Schichten in Argon und Neon **41**, 769.
Perepelkin, E. J. Helligkeitsverteilung in einem Felde von selbstleuchtenden Linien in einer Ebene **45**, 847.
Petrikaln, A. Über die Lumineszenz des Chininsulfats **42**, 435.
Pettersson, Hans. Die Zertrümmerung des Kohlenstoffatoms **42**, 679.

Pettersson, Hans s. Kirsch, Gerhard **42**, 641.
Philipp, K. s. Donat, K. **45**, 512.
Piccardi, Giorgio. Elektronenaffinität einiger stabiler Moleküle bei höherer Temperatur **43**, 899.
Pietsch, Erich und Wilcke, Gertrud. Ionisierungsspannung von Methan **43**, 342.
Pokrowski, G. I. Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung in Suspensionen **41**, 493.
— Die spektrale Verteilung der Polarisation bei der Zerstreuung des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht **41**, 688.
— Die Isophoten auf einer Kugel. Eine Ergänzung zur gleichnamigen Arbeit von Adolf Hnatek **41**, 695.
— Beobachtungsergebnisse über die Lichtzerstreuung im Wassernebel **43**, 394, 769.
— Über die Ursachen der Depolarisation des Lichtes in dispersen Systemen **45**, 135.
— Zur Frage nach der Intensität von Spektrallinien **45**, 140.
Polanyi, M. s. Hasche, R. L. **41**, 583.
Predwoditelew, A. und Blinow, W. Über den Einfluß des Kristallwassers auf den photoelektrischen Effekt in den Kristallhydraten **42**, 60; **44**, 207.
Pringsheim, Peter s. Carrelli, A. **44**, 643.
— s. Gaviola, E. **43**, 384.
— s. Orthmann, W. **43**, 9.
— und Rosen, E. Über Molekülspektra des Kaliums, Natriums und K-Na-Gemisches **43**, 519.
Prins, J. A. s. Zernike, F. **41**, 184.
Prokofiew, W. und Gamow, G. Anomale Dispersion an den Linien der Hauptserie des Kaliums (Verhältnis der Dispersionskonstanten des roten und violetten Dubletts) **44**, 887.
Proskurnin, M. s. Kasarnowsky J. **45**, 512.
Przibram, Karl. Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II. **41**, 833. Nachtrag **44**, 542.
Quarder, R. Über Polarisation bei Stoßleuchten. I **41**, 674.
Rademacher, Hans u. Reiche, Fritz. Die Quantelung des symmetrischen Kreisels nach Schrödingers Undulationsmechanik. II. Intensitätsfragen **41**, 453.
Rao, K. R. s. Narayan, A. L. **45**, 350.
Raschevsky, N. v. Zur Theorie des photoelektrischen Effektes **42**, 627.
Rasetti, F. s. Fermi, E. **43**, 379.
Rathke, H. s. Sauerwald, F. **41**, 355.
Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum **44**, 762.
— und Levy, S. Über den Einfluß schwacher Magnetfelder auf den Polarisationszustand des von Wasserstoff-Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes **44**, 549.
Reiche, Fritz s. Rademacher, Hans **41**, 453.
Reichenbächer, Ernst. Die Kopplung des Elektromagnetismus mit der Gravitation **44**, 517.
— Eichinvariante Gravitationsgleichungen **45**, 663.
Reis, A. Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen **44**, 353.
Repiewa, A. s. Fréedericksz, V. **42**, 532.
Ritschl, Rudolf. Über den Bau einer Klasse von Absorptionsspektren **42**, 172.
Rössiger, M. Zur Messung von magnetischen Feldern und Feldänderungen mit dem Magnetron **43**, 480.
Rollefson, G. s. Franck, J. **43**, 155.
Rosen, B. Resonanz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektra in der sechsten Gruppe des periodischen Systems **43**, 69.
— E. s. Pringsheim, Peter **43**, 519.
Rothe, H. Eine neue Schaltung zur Messung des Abkühlungseffektes **41**, 530.
Roy, S. C. Über die Absorptionsfähigkeit der Sternmaterie **42**, 499.
Rump, Walther. Energiemessungen an Röntgenstrahlen **43**, 254; Berichtigung hierzu **44**, 396.
Runge †, C. und Mannkopff, R. Über die Beseitigung des Astigmatismus beim Rowlandschen Konkavgitter **45**, 13.
Rybár, St. Bemerkung zu der Arbeit: „Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkristalldrähten" von J. Koenigsberger **41**, 794.

Sachs, G. s. Göler, Frhr. v. **41**, 103, 873, 889.
— s. Karnop, R. **41**, 116; **42**, 283.
— und Shoji, H. Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt) **45**, 776.
Samuel, R. s. Lessheim, Hans **42**, 614; **43**, 199.
Sauerwald, F. und Elsner, G. Über den inner- und zwischenkristallinen Bruchvorgang in Systemen aus großen Kristallen von Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sowie über dabei erfolgende Kristallisationen **44**, 36.
—, Nowak, E. und Juretzek, H. Über die Schwindung der Metalle und Legierungen **45**, 650.
— Patalong, H. und Rathke, H. Über die Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung mit einer Notiz über die Schmelz- und Umwandlungspunkte kaltbearbeiteter Metalle. (Zur kinetischen Theorie von Kaltbearbeitung und Rekristallisation) **41**, 355.
Schaefer, Clemens, Matossi, Frank u. Dane, Florenz. Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate **45**, 493.
Schaposchnikow, K. Ein neues Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten **41**, 352.
— Grundlagen einer Elektronen- und Lichtquanten-Dynamik **41**, 927.
Scharawsky, P. s. Nasledow, D. **41**, 155; **42**, 870; **43**, 431.
Schiller, Hans. Über die Natur der dielektrischen Verluste. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von K. Sinjelnikoff und Anton Walther **42**, 246.
Schmid, E. und Wassermann, G. Über die Textur hartgezogener Drähte **42**, 779.
Schmidt, Ewald A. W. Über die Zertrümmerung des Aluminiums durch α-Teilchen **42**, 721.
Schmidt, Harry. Über die erzwungenen Schwingungen eines linearen harmonischen Oszillators **42**, 43.
Schmidt, Harry. Über den Begriff der erzwungenen Schwingung **44**, 113.
Schneider, W. Untersuchungen über Magnetisierungskurven und Vergrößerung der Empfindlichkeit des Scheringschen Deflektorenmagnetometers **42**, 883.
Schubnikoff, L. W. s. Obreimow, I. W. **41**, 907.
Schüler, Hermann. Weitere Untersuchungen am ersten Li-Funkenspektrum **42**, 487.
— Eine Bemerkung über das Na-Molekülspektrum **43**, 474.
Schütz, Wilhelm. Über natürliche Breite und Verbreiterung der D-Linien des absorbierenden Natriumdampfes durch Dampfdichte und Druck fremder Gase **45**, 30.
Schuler, Max. Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit **42**, 547.
Schweikert, G. Erzwungene Schwingungen unter dem Einfluß angrenzender Lufträume **41**, 775.
Seeliger, R. Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. (Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Güntherschulze) **41**, 535.
Seljakow, N., Krasnikow, A. und Stellezky, T. Die Struktur der Linien $K\alpha$ der Elemente Cu bis Ca **45**, 548.
—, Kurdjumow, G. und Goodtzow, N. Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des Kohlenstoffstahls. I. Teil **45**, 384.
Shoji, H. s. Sachs, G. **45**, 776.
Simon, Franz. Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes **41**, 806.
Skobelzyn, D. Die Intensitätsverteilung in dem Spektrum der γ-Strahlen von RaC **43**, 354.
Smakula, Alexander. Einige Absorptionsspektra von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen **45**, 1.
Smekal, Adolf. Gittertheorie und elektrolytische Kristalleitfähigkeit **45**, 869.
Sokolow, W. A. Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls **45**, 409.

Sommer, L. A. Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Rhodium **45**, 147.
Sponer, H. Die Absorptionsbanden des Stickstoffs **41**, 611.
Stark, N. s. Blüh, O. **43**, 575.
Steenbeck, M. s. Kossel, W. **42**, 832.
Steiner, W. s. Bay, Z. **45**, 337.
— **s.** Kornfeld, G. **45**, 325.
Steinke, Eduard. Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau **42**, 570.
Stellezky, T. s. Seljakow, N. **45**, 548.
Stern, Otto. Bemerkungen über die Auswertung der Aufspaltungsbilder bei der magnetischen Ablenkung der Molekularstrahlen **41**, 563.
Stetter, Georg. Die Massenbestimmung von Atomtrümmern aus Aluminium, Kohlenstoff, Bor und Eisen **42**, 741.
— Zur Umladung langsamer H-Partikeln **42**, 759.
Strutt, M. J. O. Eigenwertprobleme bei Differentialgleichungen mit absatzweise konstanten Koeffizienten. I. **43**, 47.
— Über die Berechnung elektromagnetischer Felder **45**, 625.
Sugiura, Y. Über die numerische Bestimmung der Mittelwerte zwischen Ortho- und Paratermen von He und Li^+ bei Berücksichtigung des Polarisationsgliedes in der quantenmechanischen Störungstheorie **44**, 190.
— Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande **45**, 484.
Sur, N. K. Über das Bogenspektrum des Zinns **41**, 791.
Susich, G. v. s. Ehrenberg, W. **42**, 823.
Tarassoff, W. Über den Zusammenhang der Pictetschen Regel mit der Bornschen Theorie **41**, 318.
Taylor, James. Über eine neue photoelektrische Theorie der Funkenspannung **45**, 620.
Terenin, A. Optische Dissoziation der Salzmoleküle **44**, 713.
Thönnessen, E. Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Cadmium-, Kalium-, Natrium- und Quecksilberjodid in Alkohol- und Acetonlösungen durch Jodzusätze **41**, 810.
Tollmien, W. Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Broszko **45**, 146.
Trumpy, B. Intensität von Serienlinien **42**, 327.
— Berichtigung zu meiner Arbeit: Über Intensität und Breite von Spektrallinien **44**, 156.
— Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom **44**, 575.
Tschetverikova, M. Entmagnetisierung von Eisenverbindungen durch elektrische Schwingungen **44**, 139.
Tschishow, P. s. Myssowsky, L. **44**, 408.
Tuuk, J. H. van der. Über die Röntgen-L-Spektren der leichteren Elemente **41**, 326.
— Höhere Multipletts im Röntgenspektrum **44**, 737.
Tuwim, L. s. Myssowsky, L. **44**, 369.
Uhlenbeck, G. E. s. Ehrenfest, P. **41**, 24, 576.
Ullmann, Ernst. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Diffusion in Lösungen **41**, 301.
Unsöld, Albrecht. Quantentheorie des Wasserstoffmolekülions und der Born-Landéschen Abstoßungskräfte **43**, 563.
— Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die Dynamik der Sonnenchromosphäre **44**, 793.
Uspensky, Anatol W. Über die Abhängigkeit der Zahl der Lichtelektronen von der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes. Berichtigung **41**, 931.
Valentiner, S. Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser **42**, 253.
Vegard, L. und Hauge, Th. Mischkristalle und ihre Bildung durch Kontakt fester Phasen und durch Fällung von Lösungen **42**, 1.
— Gitterschwankungen bei Mischkristallbildung durch Fällung von Lösungen **43**, 299.
Verschaffelt, J. E. Über Wärmeaufwand beim absoluten Nullpunkt **43**, 152.
Vogt, E. s. Hasche, R. L. **41**, 583.
Voigt, Bodo. Über die Messung von Dielektrizitätskonstanten absorbierender Flüssigkeiten **44**, 70.
Vrkljan, V. S. Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Ein neues

Prinzip in der Dynamik der Lichtquanten" **43**, 516.
Wasser, E. Die Fehlerbestimmung der Ehrenhaftschen Methode zur Ermittlung kleinster Ladungen an einzelnen Probekörpern **45**, 561.
Wassermann, G. s. Schmid, E. **42**, 779.
Wataghin, G. Beitrag zu einer wellenmechanischen Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen **42**, 555.
Wawilow, S. I. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II. **42**, 311.
— Eine Möglichkeit des experimentellen Nachweises der Rotverschiebung der Resonanzstrahlung bei wiederholten Reemissionen **44**, 537.
— und Lewschin, W. L. Berichtigung zu unserer Arbeit: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien" **44**, 539.
Weaver, Warren. Die Diffusion kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit **43**, 296.
Wegner, Udo. Über die statistische Reihe vom Charlierschen A-Typ und die Boltzmannsche Gleichung **45**, 539.
— Über die Integralgleichung, des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung **45**, 808.
— Ein weiterer Beitrag zur Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und deren Verallgemeinerung **45**, 829.
Wehrli, M. Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung **44**, 301.
Weingeroff, M. Die Änderung der Zahl der Dispersionszentren des Natriumdampfes mit der Temperatur des gesättigten Dampfes **45**, 416.
Weizel, W. und Füchtbauer, Chr. Kernschwingungen im Bandenspektrum des Heliums **44**, 431.
Wennerlöf, Ina. Präzisionsmessungen in der L-Serie des Elements Tantal **41**, 524.
Wentzel, Gregor. Über die Richtungsverteilung der Photoelektronen **41**, 828.
— Zur Theorie des Comptoneffekts. I. **43**, 1; II. **43**, 779.
— Über strahlungslose Quantensprünge **43**, 524.
Wereide, Th. Die elektrische Doppelbrechung des kolloiden Benzopurpurins. Versuch einer systematischen Untersuchung **41**, 857; Berichtigung **42**, 480.
— Herstellung kolloider Silberhalogene durch Elektrolyse **41**, 864.
Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases. II. Teil **45**, 231.
Wetterblad, Torsten. Die $K\beta_1$-Linien von Natrium, Magnesium und Aluminium und die Abhängigkeit ihrer Wellenlängen von der chemischen Bindung **42**, 603.
— Über die Funkenlinien des K-Spektrums von Natrium, Magnesium und Aluminium **42**, 611.
Widmann, H. Untersuchungen über die Rekristallisation bei Silber und Kupfer **45**, 200.
Wigner, E. Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen **43**, 624; Berichtigung **45**, 601.
Wilcke, Gertrud s. Pietsch, Erich **43**, 342.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Die magnetischen Suszeptibilitäten von O_2 und N_2 **41**, 385.
— Eine mögliche Erläuterung des Zeemaneffekts vom Typus D_1 und D_2 **42**, 910.
— Die Modelle von Wasserstoff und Helium **44**, 385.
— Die chemische Konstante zweiatomiger Molekeln **44**, 392.
Wolf, K. Lothar. Über eine Glühkathoden-Vakuumentladung in Gasen und Metalldämpfen, besonders in Eisendampf, und ihre spektroskopische Verwendbarkeit **44**, 170.
Wrede, Erwin. Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffatomstrahlen **41**, 569.
— Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld **44**, 261.
Zernike, F. und Prins, J. A. Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung **41**, 184.